

THÈSE

présentée

A LA FACULTÉ DE PHARMACIE DE NANCY

pour obtenir

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE NANCY

MENTION "PHARMACIE"

par

Jean LAZARE

PHARMACIEN

Ex-moniteur de Travaux Pratiques de Chimie

Lauréat de la Faculté

Diplômé d'Études Supérieures de Microbiologie

Diplômé d'Études Spéciales de Sérologie et de Bactériologie Pharmaceutique et Technique

né le 27 Mai 1933 à METZ (Moselle)

Etude de l'action des métavanadates sur la diphénylthiocarbazone et la diphénylcarbazone Application au dosage du plomb en présence de métavanadate

Soutenue le 14 Novembre 1959 devant la Commission d'Examen

Président M. le Doyen KAYSER

Juges } M. le Professeur BLOCH

M. le Professeur BERNANOSE

THÈSE

présentée

A LA FACULTÉ DE PHARMACIE DE NANCY

pour obtenir

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE NANCY

MENTION "PHARMACIE"

par

Jean LAZARE

PHARMACIEN

Docteur en Sciences Pharmaceutiques de l'Université de Nancy

Laureat de la Faculté

Docteur d'État Supérieur de Médecine

Docteur d'État Supérieur de Médecine et de Pharmacie (Université de Nancy)

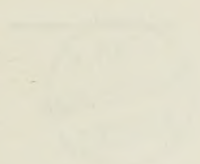
né le 27 Mai 1933 à NITZ (Moselle)

Etude de l'action des métavanadates sur

la diphénylthiocarbazone et la diphénylcarbazone

Application au dosage du plomb en présence de métavanadate

Soutenue le 14 Novembre 1959 devant la Commission d'Examen



Président

M. le Docteur R. L. L.

Jury

M. le Docteur R. L. L.

M. le Docteur R. L. L.

THÈSE

présentée

A LA FACULTÉ DE PHARMACIE DE NANCY

pour obtenir

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE NANCY

MENTION "PHARMACIE"

par

Jean LAZARE

PHARMACIEN

Ex-moniteur de Travaux Pratiques de Chimie

Lauréat de la Faculté

Diplômé d'Études Supérieures de Microbiologie

Diplômé d'Études Spéciales de Sérologie et de Bactériologie Pharmaceutique et Technique

né le 27 Mai 1933 à METZ (Moselle)

Etude de l'action des métavanadates sur la diphénylthiocarbazone et la diphénylcarbazone

Application au dosage du plomb en présence de métavanadate

Soutenue le 14 Novembre 1959 devant la Commission d'Examen



Président

M. le Doyen KAYSER

Juges

M. le Professeur BLOCH

M. le Professeur BERNANOSE

THÈSE

Présentée

A LA FACULTÉ DE PHARMACIE DE NANCY

Pour obtenir

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE NANCY

MENTION "PHARMACIE"

Par

Jean LAZARÉ

PHARMACIEN

Élève de l'École Supérieure de Pharmacie de Nancy

La thèse a été présentée le 15 mai 1960

et a été soutenue le 15 mai 1960

Devant la Commission d'Examen

Composée de MM. les Docteurs

et de MM. les Professeurs

Digitized by the Internet Archive
in 2026

Etude de l'action des métabolites sur

la diaphénylthioéthane et la diaphénylthioéthane

Application au dosage du plomb en présence de métabolite

Soutenue le 14 novembre 1959 devant la Commission d'Examen

UNIVERSITE DE NANCY

FACULTE DE PHARMACIE

ADMINISTRATION

DOYEN

Professeur : F. KAYSER

ASSESSEUR

Professeur : A. MEUNIER

SECRETAIRE

N....

PERSONNEL ENSEIGNANT

PROFESSEURS

M.	MEUNIER A.	Pharmacie galénique
Mlle	FRANCOIS M. Th.	Matière Médicale
MM.	KAYSER F.	Chimie
	FRANQUET R.	Botanique
	MARCHAL J.G.	Microbiologie
	STEIMETZ E.	Sciences naturelles
	BLOCH J.M.	Toxicologie
	SOLEIL J.	Pharmacie chimique
	BERNANOSE A.	Physique
Mlle	BESSON S.	Pharmacodynamie

MAITRES DE CONFERENCES AGREGES

M.	BENE R.	Microbiologie
----	---------	---------------

CHARGES DE COURS COMPLEMENTAIRES

M.	MEUNIER A.	Hydrologie
Mlle	FRANCOIS M. Th.	Hygiène
MM.	KAYSER F.	Biochimie technique
	FRANQUET R.	Cryptogamie
	MARCHAL J.G.	Parasitologie
	STEIMETZ E.	Mycologie-minéralogie
	BLOCH J.M.	Chimie minérale
	SOLEIL J.	Chimie organique
	BERNANOSE A.	Optique et Acoustique
Mlle	BESSON S.	Techniques spéciales et méthodes modernes d'analyses

M.	GRANGER R. (Professeur à la Faculté de Droit)	Déontologie
MM.	BENE R.	Bactériologie
	ANZIANI P.	Caractères analytiques des sels
Mme	LASSEUR A.	Techniques spéciales d'ana- lyses bactériologiques
MM.	MIRJOLET M.	Chimie analytique
	PIERFITTE M.	C.E.S. Chimie biologique

CHEFS DE TRAVAUX

M.	ANZIANI P.	Chimie
Mme	LASSEUR A.	Microbiologie-Parasitologie
MM.	MIRJOLET M.	Sciences pharmaceutiques
	PIERFITTE M.	Chimie biologique
	VILLOUTREIX J. (délégué)	Micrographie
	PELT J.M. (délégué)	Chimie
Mlle	GIRARD Th. (déléguée)	Microbiologie

Doyen honoraire: M. RICHARD, Recteur de l'Académie de MONTPELLIER.

Professeur honoraire : M. CORDEBARD.

La Faculté a arrêté que les opinions émises dans les dissertations qui lui sont présentées, doivent être considérées comme propres à leurs auteurs et qu'elle n'entend ni les approuver ni les imputer.

A LA MEMOIRE DE MON PERE

A MA MERE

A TOUS LES MIENS

A TOUS MES AMIS.

A NOTRE PRESIDENT DE THESE

Monsieur le Doyen KAYSER
Professeur de Chimie

A NOS JUGES

Monsieur le Professeur B L O C H
Professeur de Toxicologie

Monsieur le Professeur BERNANOSE
Professeur de Physique

A TOUS NOS MAITRES DE LA FACULTE DE PHARMACIE
DE NANCY

Hommage respectueux et reconnaissant.

- TABLE DES MATIERES -

Pages :

<u>AVANT-PROPOS</u>	I - II
<u>INTRODUCTION</u>	I
<u>CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE</u>	3
<u>A. LA DITHIZONE</u>	3
1. Formule	3
2. Action sur les métaux	4
3. Travaux relatifs à l'action du vanadium sur la dithizone et les réactifs voisins	6
a) la diphénylcarbazine	6
b) la diphénylcarbazon	6
4. Influence des oxydants sur la dithizone	7
5. Conditions opératoires employées afin de rendre sélectif le dosage d'un cation métallique par la diphénylthiocarbazon - Application au dosage du plomb.	7
a) Elimination ou dissimulation des cations gênants en l'absence de vanadium	7
b) Les anions gênants	8
c) Elimination des agents oxydants	8
d) Influence de la pureté des réactifs	9
e) Procédé volumétrique de dosage du plomb par la solution titrée de dithizone	9
f) Méthode photolorimétrique de dosage	10
<u>B. LES METAVANADATES</u>	II
1. Principaux composés oxygénés du vanadium	11
2. Etude particulière du vanadium pentavalent	13
a) Etat naturel	13
b) Principales propriétés chimiques des vanadates	13
c) Complexes organiques des vanadates	14
d) Principales méthodes de recherche du vanadium	16
1°- emploi de l'eau oxygénée	16
2°- réaction de l'aniline	17
3°- réaction au sodium	17
4°- réduction d'un vanadate par SO ₂	17

e) méthodes de dosage	17
1°- colorimétrie	18
2°- gravimétrie	18
3°- volumétrie	18
4°- polarographie	19

CHAPITRE II : ESSAI DE DOSAGE DU PLOMB PAR LA DIPHENYLTHIOCARBAZONE EN PRESENCE DE VANADATE. 21

A. DOSAGE DU PLOMB PAR LA DIPHENYLTHIOCARBAZONE 21

1. Réactifs	21
2. Verrerie utilisée	23
3. Technique détaillée du dosage volumétrique du plomb par la dithizone	23
4. Résultats obtenus	24

B. ETUDE DE LA PERTURBATION APORTEE PAR VO_3^- AU DOSAGE PRECEDENT 26

C. TENTATIVES D'AMELIORATION DE LA METHODE 29

1. Essais de réduction du métavanadate de sodium - Application au dosage du plomb	29
2. Emploi d'agents complexant le métavanadate de sodium	32

CHAPITRE III : MISE EN EVIDENCE D'UN COMPLEXE VANADIUM-DITHIZONE. 34

A. ACTION DE L'ION METAVANADIQUE SUR LA SOLUTION CHLOROFORMIQUE DE DITHIZONE 34

B. PREUVE DE L'EXISTENCE D'UN COMPLEXE VANADIUM-DITHIZONE 40

1. Etude qualitative	40
a) Action du métavanadate de sodium sur la dithizone	40
b) Réaction entre les hypovanadates et la dithizone en phase aqueuse	45
c) Réaction entre une solution de métavanadate double d'ammonium et d'hydroxylamine et la dithizone	45
d) Etude à différents pH de la réaction entre de grosses quantités de vanadate et de dithizone	46
e) Conclusions	46
2. Etude quantitative	47
a) Dosage polarographique du vanadium complexé par la dithizone	47
b) Dosage de l'azote contenu dans le complexe	53
c) Discussion et conclusion	55

C. <u>LA PRESENCE DE PLOMB PERMET LE PASSAGE DU VANADIUM EN PHASE CHLOROFORMIQUE, EN PRESENCE DE DITHIZONE</u>	57
 <u>CHAPITRE IV : DOSAGE DE PLOMB EN PRESENCE DE METAVANADATE GRACE A LA DIPHENYLCARBAZONE</u>	61
A. <u>ETUDE DU COMPLEXE VANADATE-DIPHENYLCARBAZONE</u>	61
1. Propriétés physico-chimiques de la diphenyl- carbazone	61
2. Réaction entre vanadium et diphenylcarbazone	62
3. Extraction de l'ion vanadique par la diphenyl- carbazone	63
4. Etablissement de la formule du complexe (V-DPC) par un dosage polarographique du vanadium combiné à la DPC	66
5. Détermination de la formule du complexe vanadate- diphenylcarbazone par la méthode des variations continues	69
6. Conclusions	84
 B. <u>DOSAGE DU PLOMB ET DU VANADATE DANS UNE MEME PRISE D'ESSAI</u>	85
1. Dosages successifs du métavanadate et du plomb dans la même prise d'essai	85
2. Isolement du plomb sous forme de vanadate de plomb; dosage du plomb et du vanadium précipités	88
3. Dosage du vanadium et du plomb dans la vanadinite	91
4. Conclusions	92
 <u>CONCLUSIONS GENERALES</u>	94
 <u>INDEX BIBLIOGRAPHIQUE</u>	98

- A V A N T - P R O P O S -

=====

Notre hommage reconnaissant s'adresse à Monsieur le Doyen KAYSER qui nous a fait le grand honneur d'accepter de présider le Jury de notre thèse.

Monsieur le Doyen s'est intéressé à notre travail tout au long de sa réalisation, et nous a particulièrement aidé lors de la rédaction par des conseils judicieux et utiles.

Nous prions Monsieur le Doyen, d'accepter l'expression de notre très respectueuse gratitude.

Nous devons à Monsieur le Professeur BLOCH la plus grande partie de notre thèse. Monsieur BLOCH a bien voulu nous accueillir dans son Laboratoire, lorsque notre diplôme acquis, nous avons voulu poursuivre notre formation par un travail expérimental. Depuis, notre Maître n'a cessé de nous dispenser ses conseils et son aide, ne ménageant ni son temps, ni ses efforts, avec la compétence et l'amabilité que nous lui connaissons tous.

Nous avons passé au Laboratoire de Toxicologie, des années merveilleuses, grâce à l'esprit et l'ambiance que Monsieur BLOCH sait créer autour de lui.

Nous prions Monsieur BLOCH, de bien vouloir trouver ici le témoignage de notre reconnaissance et de notre respectueuse affection.

Nos remerciements et notre hommage respectueux s'adressent également à Monsieur le Professeur BERNANOSE, qui a bien voulu accepter d'être Juge de notre travail, et nous a toujours accueilli dans son Laboratoire avec beaucoup de bienveillance.

Monsieur le Professeur MARCHAL nous a grandement aidé pour notre initiation aux techniques polarographiques, grâce à la grande expérience qu'il a de toute cette question.

Nous le prions d'accepter l'expression de notre très déférente gratitude.

Nous adressons nos très sincères remerciements à Monsieur MIRJOLET qui nous a très souvent prodigué ses conseils et auprès de qui nous avons toujours trouvé un accueil des plus chaleureux.

Nous conservons un souvenir des plus agréables des années passées, comme moniteur de travaux pratiques au Laboratoire de Monsieur ANZIANI.

Nous prions Monsieur ANZIANI de croire en notre très respectueux hommage.

Nous adressons à tous nos Maîtres de la Faculté de Pharmacie, Professeurs, Maître de Conférence, Chefs de Travaux et Assistants, l'assurance de notre gratitude et de notre très respectueux attachement.

Nous n'aurons garde d'oublier dans nos remerciements Mademoiselle VIGNERON, dont l'aide nous fut précieuse et tous nos camarades du Laboratoire de Toxicologie, qui nous ont toujours entouré de leur cordiale sympathie.

- INTRODUCTION -

=====

Il y a quelques années, notre camarade G. DURAND (21), Chef de Travaux à l'Ecole Nationale Supérieure de Géologie et de Prospection Minière, a été amené à étudier au Laboratoire de Toxicologie de la Faculté de Pharmacie les conditions de formation, dans le milieu naturel, de la vanadinite ou chlorovanadate de plomb (LONGCHAMBON, BLOCH et DURAND, 48). G. DURAND a cherché à doser de faibles quantités de plomb dans des solutions contenant des taux variés d'ions vanadiques.

La méthode de dosage du plomb basée sur la combinaison de ce cation avec la diphénylthiocarbazone, semblait, a priori, parfaitement convenable, car la littérature ne fait pas mention d'une interférence causée dans ce dosage par la présence de vanadate.

Cependant de nombreux essais apparurent manifestement erronés. G. DURAND pensa aussitôt que la diphénylthiocarbazone était oxydée par les ions vanadiques et était décomposée. Mais, même après addition d'un excès de réactif réducteur tel que le chlorhydrate d'hydroxylamine, les dosages ne furent pas améliorés pour autant. G. DURAND fut alors obligé d'employer d'autres méthodes de dosage du plomb telle que la pesée du chromate de plomb.

Nous avons été vivement intéressé par ce problème. Nous avons pensé que l'action des sels de vanadium sur la diphénylthiocarbazone méritait une étude approfondie et nous avons également cherché à éliminer cette cause d'erreur.

Nous allons tout d'abord résumer les connaissances actuelles relatives aux propriétés et aux applications de la diphénylthiocarbazone, plus connue sous le nom de dithizone; puis nous étudierons les principales propriétés chimiques du vanadium, à ses divers degrés de valence, et les quelques complexes organo-métalliques contenant du vanadium décrits dans la littérature.

Nous exposerons ensuite nos résultats expérimentaux relatifs:

- aux erreurs observées en présence de métavanadate, dans les dosages de plomb par la dithizone,
- aux essais de réduction du métavanadate en présence de plomb,
- à l'emploi de réactifs complexant le vanadium.

Puis nous étudierons les complexes formés entre vanadium et dithizone, en phase aqueuse ou en milieu chloroformique.

Finalement nous chercherons à employer un réactif voisin de la dithizone, la diphénylcarbazone, afin d'extraire quantitativement le vanadate, sous forme d'un complexe coloré qui nous est apparu comme un composé stoechiométrique.

De cette façon le vanadium peut être éliminé, et le plomb dosé correctement par la dithizone.

Cette méthode nous a permis d'analyser diverses substances naturelles contenant du chlorovanadate de plomb, ou encore de doser le plomb après l'avoir isolé sous forme de vanadate.

De plus le vanadium, jouant par lui-même un rôle important en toxicologie, (MORETTE, 53, 54), il nous a semblé intéressant non seulement de l'éliminer dans le dosage du plomb, mais encore de le doser correctement.

o

o o

- C H A P I T R E I -

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

A - LA DITHIZONE ("Dz")

Ce réactif a été préparé pour la première fois en 1878 par Emil FISCHER, par action du sulfure de carbone sur la phénylhydrazine (IWANTSCHIEFF, 39).

Mais c'est entre 1925 et 1931 qu'Hellmuth FISCHER a préconisé l'emploi de ce réactif dans l'analyse des métaux lourds.

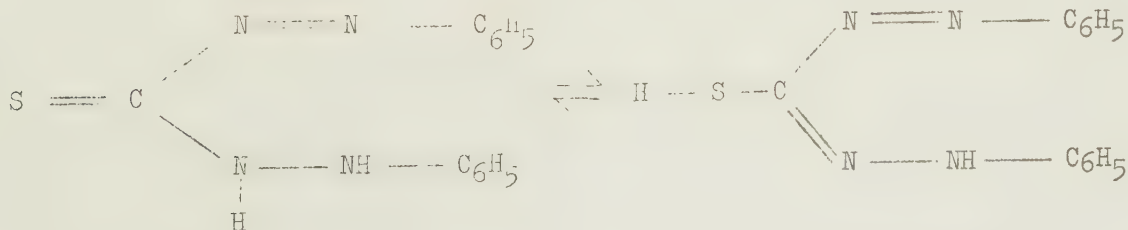
Depuis cette date, les recherches dans ce domaine n'ont cessé de se multiplier.

1 - FORMULE.

La diphenylthiocarbazone, également connue sous les noms de :

N-N' - diphenyl-C-mercapto-formazone,
N-N'-diphenyl-formazylmercaptan,
phénylhydrazide de l'acide benzol-azo-thioacétique

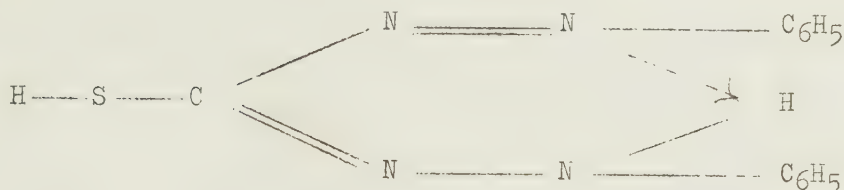
correspond aux formules suivantes:



Forme cétonique
(en milieu acide)
soluble dans le chloroforme

Forme énolique
à pH 11
soluble dans l'eau (CHARLOT, 14)

Elle peut parfois exister sous forme cyclique:



Elle est dénommée couramment dithizone et représentée, pour plus de commodité, par le symbole "Dz".

Plus exactement les auteurs tiennent compte des deux atomes d'hydrogène mobiles présents dans la molécule et écrivent:

Dz H₂ (IWANTSCHIEFF, 39)
ou seulement

Dz H (CHARLOT, 14) , étant sous entendu qu'un
atome d'hydrogène est beaucoup plus mobile que l'autre.

La dithizone se présente en cristaux noirâtres. Ses meilleurs solvants sont le chloroforme, le benzène et le tétrachlorure de carbone. Cependant, traitée par les solutions de NaOH ou NH₄OH, à pH supérieur à 11, elle fournit un sel soluble dans l'eau.

2 - ACTION sur les METAUX.

La dithizone réagit sur une vingtaine de cations minéraux en donnant des complexes diversement colorés.

Les complexes métalliques ainsi formés sont solubles dans les solvants organiques.

C'est ainsi que, lorsqu'on agite une solution aqueuse d'un sel métallique, tel qu'un sel de plomb, avec la solution chloroformique de dithizone, le plomb est extrait quantitativement, et le dithizonate de plomb, coloré en rouge, passe dans la phase organique.

a) En milieu acide ou neutre.

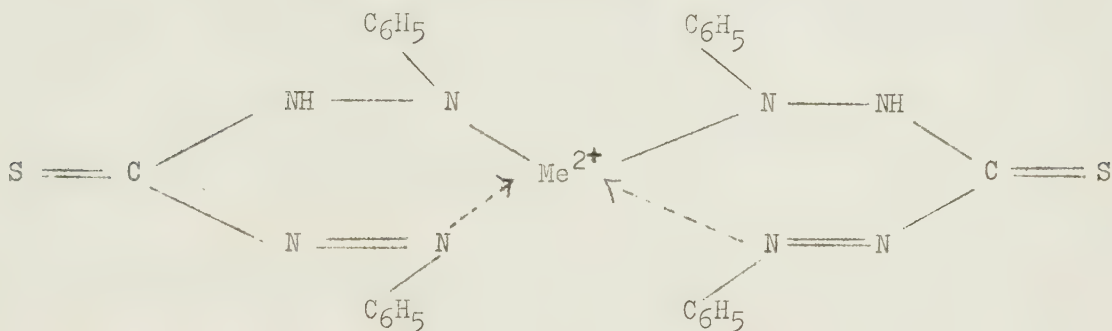
Une molécule de dithizone réagit sur une valence-gramme de métal (IWANTSCHIEFF, 39; BREANT, 10).



Le complexe a pour formule :

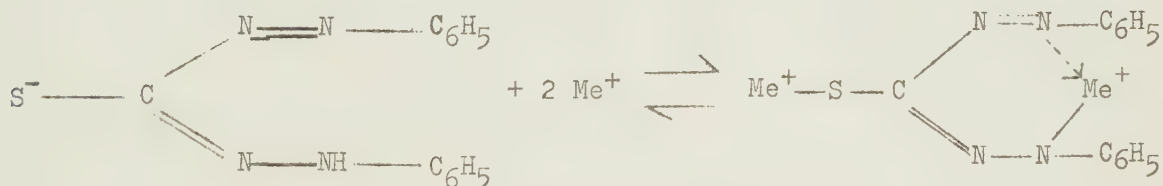


ou, s'il s'agit d'un métal divalent :

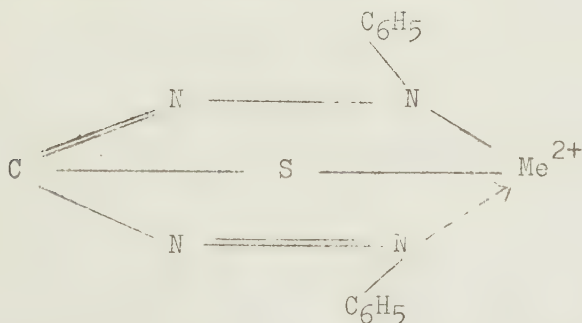


b) En milieu alcalin.

Deux valences-grammes métalliques saturent une molécule de dithizone, ce qui peut se schématiser de la façon suivante :



ou, s'il s'agit d'un métal divalent :



On doit cependant signaler qu'IRWING et BELL (37, 38), en employant une dithizone contenant un atome de soufre $^{35}\text{S}^*$ marqué, cherchent à démontrer que l'atome métallique combiné à la dithizone est lié au soufre et non pas à l'azote; lorsqu'on méthyle cet atome de soufre, le complexe métallique ne se formerait plus.

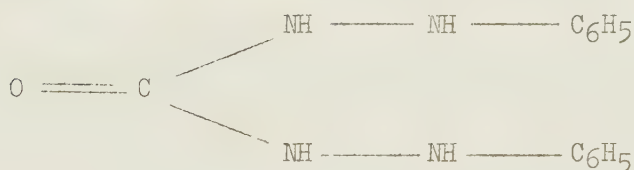
3 - TRAVAUX RELATIFS à l'ACTION du VANADIUM sur la DITHIZONE et les REACTIFS VOISINS.

CHARLOT (14), WELCHER (78), IWANTSCHIEFF (39), Cl. DUVAL (22c), SANDELL (68), ne signalent aucun complexe entre la dithizone et le vanadium quelle que soit la valence de ce métal.

Seul, PENDER (60), signale que la présence de vanadium gêne le dosage du cuivre par la dithizone. Cet auteur suppose que les vanadates oxydent le réactif organique, il élimine cette cause d'erreur en faisant agir un excès d'hydroxylamine.

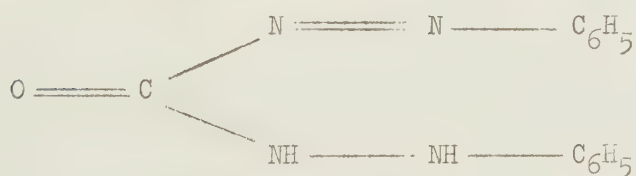
Au contraire, des composés très voisins de la dithizone réagissent avec le vanadium. Ce sont:

a) La diphénylcarbazide ((WELCHER, p.234, (78), de formule:



WELCHER signale que le vanadium semble réagir sur la diphénylcarbazide et pourrait interférer dans le dosage du chrome par ce réactif.

b) La diphénylcarbazone, de formule:



Par suite de la présence d'oxygène, à la place de soufre, la diphénylcarbazone réagit d'après BAILLAR (3), avec un groupe d'ions différents de ceux qui se combinent avec la dithizone.

HEINRICH (35) a mis au point un dosage de l'ion vanadique en phase hydroacétonique et en présence d'acide acétique, en combinant le métavanadate à la diphénylcarbazone: On obtient une coloration rouge qui peut être appréciée par photolorimétrie.

Cette méthode est également décrite par HAGIWARA, SUZUKI, MURAKI (33).

BOSE (9), a étudié le complexe diphénylcarbazine- V^{5+} : il contiendrait les réactifs dans un rapport vanadium/réactif organique = 1/2.

4 - INFLUENCE DES OXYDANTS SUR LA DITHIZONE.

Les oxydants tels que les ions Fe^{3+} , $(Fe(CN)_6)^{3-}$, MnO_4K , NO_2H , Cl_2 , transforment la dithizone en diphénylthiocarbadiazone (WELCHER, 79), par élimination de ~~deux~~ atomes d'hydrogène:



Cette molécule ne réagit plus sur les cations.

Ceci semble prouver que les deux atomes d'hydrogène ainsi éliminés jouent bien un rôle dans la formation des complexes (Dz - Me), contrairement à l'opinion de IRWING et BELL que nous avons exposée page 5.

La diphénylthiocarbadiazone est insoluble en phase aqueuse, quel que soit le pH, et ne se dissout que dans le chloroforme ou le tétrachlorure de carbone, en fournissant une solution colorée en jaune. Cette oxydation peut être évitée, d'après WELCHER (78) en ajoutant à la solution en expérience des agents réducteurs tels que le chlorhydrate d'hydroxylamine ou l'ion sulfureux.

5 - CONDITIONS OPERATOIRES EMPLOYEES AFIN de RENDRE SELECTIF le DOSAGE d'un CATION METALLIQUE par la DIPHENYLTHIOCARBAZONE.

Application au dosage du plomb.

- a) Elimination, ou dissimulation des cations gênants, en l'absence de vanadium.

Ce problème est capital, puisque la dithizone est susceptible de réagir sur une vingtaine de cations.

I° - Les auteurs cherchent à détecter un pH auquel s'effectue la combinaison des cations et de la dithizone, et pour lequel l'extraction de cette combinaison dans un solvant organique est quantitative.

Le dithizonate de plomb $(\text{H Dz})_2\text{Pb}$ se forme quantitativement entre pH 5 et pH 10.

Il est extractible en phase organique dès pH 4, et l'extraction est totale entre pH 7,5 et 11 (JAULMES, 40). Ceci permet d'éliminer, en milieu acide, les dithizonates des cations Ag^+ , Hg^{2+} , Cu^{2+} , Bi^{3+} , qui sont extractibles à pH compris entre 0 et 3; le plomb est extrait ensuite en milieu légèrement alcalin, en présence d'ammoniaque et de chlorure d'ammonium ((SANDELL (68), CHARLOT (14)).

2° - Les auteurs mettent à profit les agents permettant de complexer certains ions.

L'addition de cyanure de potassium permet de masquer, en milieu neutre ou alcalin, les ions Zn^{2+} , Cu^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} .

L'addition de citrate de sodium empêche la précipitation des hydroxydes de fer et d'aluminium.

Signalons la méthode décrite récemment par TRUHAUT et BOUDENE (73), pour éliminer le bismuth: ces auteurs combinent ce métal au diéthyl-dithiocarbamate et peuvent ensuite doser correctement le plomb dans les milieux biologiques.

Dans ces conditions seuls les ions Tl^+ et Sn^{2+} gênent le dosage du plomb.

b) Quelques anions sont connus pour gêner le dosage du plomb par la dithizone. Ce sont: les sulfures, phosphates, citrates et tartrates lorsqu'ils sont présents à grande concentration, et la silice sous forme de suspension colloïdale (IWANTSCHIEFF, 39). Les vanadates ne sont pas signalés par les auteurs comme anions gênants.

c) Elimination des agents oxydants.

Nous avons vu (page 7) que l'oxydation de la dithizone fournissait la diphénylthiocarbadiazone.

Dans tous les cas, on doit protéger la dithizone de l'action d'agents oxydants contenus dans les solutions ou de l'oxygène de l'air, et opérer en phase réductrice.

Les auteurs, notamment CHARLOT (14) et JAULMES (40), emploient couramment une solution de chlorhydrate d'hydroxylamine.

HAN KIA-KI (34), emploie l'acétate d'amyle pour extraire

l'ion Fe^{3+} , principal oxydant susceptible de perturber le dosage du plomb dans les milieux biologiques, et obtient ensuite de bons résultats.

d) Influence de la pureté des réactifs.

Tous les réactifs utilisés, ainsi que l'émail employé parfois dans la confection de la verrerie graduée, sont susceptibles d'apporter de petites quantités de plomb. Or la dithizone permet de déceler jusqu'à 1 partie par million de plomb; il est donc nécessaire de tenir compte de cette importante cause d'erreur. JAULMES (40), décrit en détail les procédés qu'il emploie pour priver de plomb, récipients et réactifs.

On peut se contenter, lorsqu'on emploie la méthode volumétrique que nous étudions ci-dessous, et qui est moins sensible que la micro-méthode colorimétrique, d'effectuer un essai à blanc.

Nous verrons (page 25) que ce procédé nous a fourni des résultats très satisfaisants, à condition bien entendu que les réactifs utilisés soient des produits "purs pour analyse".

e) Procédé volumétrique de dosage du plomb par la solution titrée de dithizone: Semi-micro méthode utilisée pour doser de 20 à 200 μg de plomb, d'après CHARLOT (14) et JAULMES (40).

1 molécule-gramme de dithizone se combine à $\text{Pb}/2$ à pH 9 .
Donc 1 ml de solution de dithizone à 0,025g pour 1000 dans CHCl_3 , correspond à 10 microgrammes de plomb.

Le dosage proprement dit est effectué par extractions successives du plomb, en présence des réactifs nécessaires pour rendre cette méthode sélective.

La prise d'essai est placée dans une ampoule à decantation, neutralisée par l'ammoniaque jusqu'à virage au bleu du bleu de thymol (pH 9,5); elle est additionnée d'une solution tampon contenant $\text{ClNH}_4 + \text{NH}_4 \text{OH}$, de citrate trisodique, de cyanure de potassium et de chlorhydrate d'hydroxylamine. La solution de dithizone est versée par fractions de 0,5 ml; le mélange est agité après chaque addition; la couche chloroformique, dont la coloration est passée du vert au rouge cerise, est décantée, la phase aqueuse est lavée avec quelques ml de chloroforme pur.

Ces opérations sont répétées jusqu'à ce qu'un léger excès de dithizone ait été employé; ceci se traduit par l'apparition d'une coloration mauve, qui peut être prise comme virage.

Le résultat théorique est donc connu à $\pm 0,5$ ml de solution de dithizone, soit environ ± 5 μ g de plomb, compte tenu de l'essai à blanc. Cette méthode est rapide, tout à fait reproductible, et suffisamment sensible dans bien des essais.

Elle avait été utilisée au laboratoire dans les analyses de chlorovanadate de plomb, et la présence de vanadate a fourni une cause d'erreur supplémentaire. Les résultats obtenus dans le dosage du plomb en présence de vanadate seront exposés en détail dans la seconde partie de ce travail (page 26).

f) Méthode photocolorimétrique de dosage de 0,5 à 100 μ g de plomb par la dithizone.

A la fin du dosage volumétrique étudié ci-dessus, les li-
queurs chloroformiques, recueillies après décantation, contiennent le dithizonate de plomb et un léger excès de dithizone. L'excès de réactif peut être éliminé en lavant la phase chloroformique avec une solution sodique très diluée (pH voisin de 11), afin d'extraire le dithizonate de sodium sans dissoudre le dithizonate de plomb.

La coloration rouge de la phase chloroformique ainsi lavée, sera alors appréciée au colorimètre en employant une longueur d'onde de 520 m μ . (SANDELL, 68; CHARLOT, 14). Ou bien le dithizonate de plomb peut être décomposé par addition d'acide chlorhydrique dilué, à pH2. La dithizone précédemment liée au plomb, reprend sa coloration verte, et la mesure photocolorimétrique dans le vert donne, d'après JAULMES (40), des résultats très précis.

La dithizone permet le dosage du plomb dans les aliments, l'eau de boisson et en toxicologie, avec une précision excellente.

Nous allons voir que les vanadates gênent considérablement ces déterminations, rendant parfois les dosages impossibles.

Auparavant, il nous faut exposer très brièvement les propriétés du vanadium, qui peuvent expliquer les réactions que nous étudierons au cours de ce travail, et notamment les propriétés oxydo-réductrices du vanadium à ses divers degrés de valence.

B - LES METAVANADATES

- ETUDE SPECIALE DE L'ION METAVANADIQUE $(VO_3)^-$
- PRINCIPALES METHODES DE CARACTERISATION ET DE DOSAGE.

I - PRINCIPAUX COMPOSES OXYGENES du VANADIUM.

Le vanadium appartient à la 5ème colonne de la classification naturelle: comme l'azote, le phosphore et l'arsenic, ses proches voisins, il peut donc prendre la valence maxima 5.

En réalité, il est également proche du colombium et du tantale, et d'autre part du chrome et du manganèse: il fait partie d'une série de transition, il est caractérisé par un nombre élevé de degrés de valence et par l'existence d'ions colorés, comme le montre le tableau n° I, ci-après (GALLAIS, 27) :

TABLEAU N° I

DEGRES DE VALENCE THEORIQUE
DES PRINCIPAUX COMPOSES DU VANADIUM .

Electro- valence "théorique" du vanadium (1)	Oxydes corres- pondants	Cations	Anions	Dénomination	Coloration
+ 2	OV	V^{++}		hypovanadeux	violet
+ 3	O_3V_2	V^{+++} et $(VO)^+$		vanadeux	vert
+ 4	O_4V_2	$(VO)^{++}$		vanadyle	bleu
			$(V_2O_6)^{--}$ $(V_4O_9)^{--}$	hypovanadiques	brun
+ 5	V_2O_5		$(VO_3)^-$ $(V_2O_7)^{--}$ $(VO_4)^{--}$ $(V_6O_{17})^{--}$	<u>métavanadique</u> <u>pyrovanadique</u> <u>orthovanadique</u> <u>polyvanadique</u>	incolore incolore jaune jaune
(+ 7) (composés péroxydi- ques)			$(VO_4)^-$	métapervanadique	jaune
			$(VO_6)^{--}$	orthopervanadique	orange

(I) (Certains composés résultant d'une coordinance)

Les oxydes apparaissent homologues de ceux de l'azote; seuls les composés les plus oxygénés sont vraiment stables: V_2O_5 peut alors être rapproché de P_2O_5 . Cependant les métavanadates sont plus stables que les métaphosphates.

En définitive, le vanadium présente des valences bien définies: 2, 3, 4 et 5, et une valence incertaine 7 correspondant aux composés peroxydiques (GUITER, 32).

2 - ETUDE PARTICULIERE du VANADIUM PENTAVALENT.

La plupart des composés du vanadium et, en particulier, presque tous ses composés naturels, correspondent à ce degré de valence.

a) Etat naturel.

De nombreux vanadates métalliques se rencontrent dans la nature: dans ces minéraux, le vanadium peut être remplacé isomorphiquement par le phosphore et l'arsenic. Le minerai le plus typique est la vanadinite, chlorovanadate de plomb de formule $[3(VO_4)_2 Pb_3, Cl_2 Pb]$, ayant la même structure que l'apatite (PASCAL, 59). Citons également la carnotite $[(VO_4)(UO_2)K]$, et la descloizite $[(VO_4)_2 (Pb, Zn)_3]$.

b) Principales propriétés chimiques des vanadates.

1° - Les sels commerciaux les plus courants sont les métavanadates de sodium, VO_3Na et $VO_3Na, 2 H_2O$, et le sel d'ammonium VO_3NH_4 . Ils se dissolvent facilement dans l'eau en donnant des solutions incolores; VO_3NH_4 est cependant précipité par l'addition d'un excès d'ion $(NH_4)^+$. De plus les solutions de VO_3NH_4 se décomposent progressivement, même à froid, avec départ d'ammoniac.

2° - L'action des acides minéraux tend à transformer les solutions aqueuses de métavanadates en vanadates condensés, et l'accord n'est pas réalisé entre les auteurs en ce qui concerne les produits obtenus suivant le pH, ((PASCAL, 59; BELTRAN, 5)). Il est possible qu'il existe un acide hexavanadique $V_6O_{17}H_4$, dont deux fonctions acides sont fortement dissociées (PASCAL, 59) ou un décavanadate acide (CHAUVEAU, 16).

Quoiqu'il en soit, les solutions aqueuses de VO_3Na et VO_3NH_4 se colorent en jaune en milieu acide, quelle que soit la température.

3° - Enfin les vanadates se combinent facilement avec les acides phosphorique, tungstique, molybdique, en donnant des hétéropolyacides très complexes dont les colorations varient du jaune au brun.

4° - Il existe des vanadates très peu solubles: le vanadate

mercureux, les vanadates de plomb, d'argent et de baryum, qui ont été utilisés dans certains dosages pondéraux du vanadium, ou du plomb. ((MARTI, GOYANES, 51; GUITER, 32)).

5° - L'action des agents réducteurs et des oxydants sur les vanadates a été envisagée par de nombreux auteurs:

GUITER (32), étudie l'action de BrH , IH , SO_2H naissant.

GAUDEFROY (28) emploie $\text{S}(\text{NH}_4)_2$ et As_2O_3 ; il utilise inversement le métavanadate pour oxyder divers composés organiques.

GOWDA, BHASKARA, GOPALA (31) signalent que le vanadate de sodium oxyde quantitativement l'hydroxylamine en milieu HCl 5 à 6 N, en présence de SO_4Cu agissant comme catalyseur. Ils mettent à profit cette propriété pour doser l'hydroxylamine par vanadimétrie.

De nombreux auteurs indiquent également l'action de nombreux réducteurs métalliques qui, souvent, permettent une réduction plus poussée du vanadate; le zinc et l'argent réduisent V^{5+} en V^{4+} , coloré en bleu; le cadmium et l'amalgame de zinc permettent d'obtenir du vanadium divalent.

D'autre part l'eau oxygénée oxyde les ions V^{4+} et V^{5+} et donne une coloration rouge orangée (CHARLOT, 15), correspondant à la formation d'ion pervanadique V^{7+} (LEBEAU, 46), ou d'un complexe contenant l'ion $(\text{VO}_2)^{3+}$ (PASCAL (59)).

Toutes ces propriétés sont mises à profit pour rechercher et doser le vanadium.

c) Complexes organiques des vanadates.

Indépendamment des complexes minéraux (iso- et hétéropolyvanadates), on a signalé de nombreux complexes organiques:

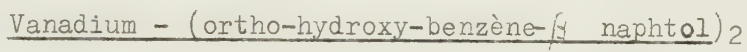
Cl. DUVAL (22a) indique une vingtaine de réactifs organiques du vanadium et notamment la formaldoxine; il faut cependant noter que dans la plupart des cas, c'est l'action oxydante des vanadates sur la molécule organique qui intervient et qui fait apparaître une coloration ((ROCKHOLD et TALVITIE, 65)); il ne se formerait donc pas de complexe véritable.

Au contraire le diéthylldithiocarbanate semble se combiner effectivement au vanadium, à pH 5,6, d'après LOUNANIAA (49) et DELEPINE (19). De même le sel de sodium de l'acide éthylène-diamine-tétracétique (EDTA), réagit sur l'ion vanadyle $(\text{VO})^{2+}$ en fournissant une coloration

bleue (WELCHER, 79). D'après SAJO (67), le complexe formé contient les réactifs dans le rapport EDTA / V = 1, tandis que RINGBOM (64) signale un complexe de formule $(\text{EDTA})_3 - (\text{VO}_2)$.

Nous avons déjà indiqué que la diphénylcarbazine réagit sur le vanadium (page 6'); ce réactif organique serait tout d'abord oxydé en diphénylcarbazon, puis se combinerait au vanadium. Le complexe obtenu, coloré en violet rouge, a été signalé par HEINRICH (35), analysé par BOSE (9), il contient 1 atome de vanadium pour 2 molécules de diphénylcarbazon.

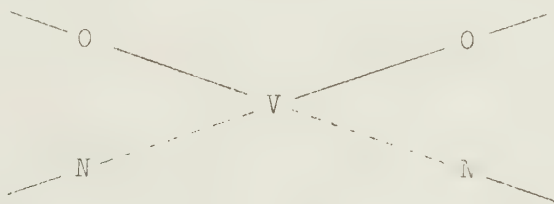
Ce résultat peut être rapproché de ceux indiqués in BAILAR (3, p.758). Cet auteur décrit un complexe:



ROBTELSKI et SHAMIR (8) étudient les complexes qui se forment entre la fuchsine et le vanadium, qui auraient pour formule brute : $(\text{V}_2 - \text{fuchsine})$ et $(\text{V}_3 - \text{fuchsine})$.

Dans le même ordre d'idée, MUSTAFIN (55) combine le vanadium à l'aluminon, et WANG K'UEI (77) à la trihydroxyaurine.

D'une façon générale, il semble, d'après les auteurs, que le vanadium pourrait se combiner à deux atomes d'azote et 2 atomes d'oxygène et prendrait la coordinence 4 (JONES, 43).

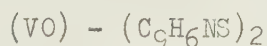


La présence d'oxygène semble indispensable à la formation de tels complexes, ce qui pourrait expliquer que les auteurs aient employé, pour doser le vanadium, la diphénylcarbazon (HEINRICH, 35) et non la diphénylthiocarbazon.

Signalons pour terminer cette rapide étude des complexes organiques du vanadium, que les vanadates précipitent en présence de cupferron (JEAN, 41), d'acides diphénylarsinique (PIETSCH, 62), benzhydroxamique et salicylhydroxamique (COMPAAN, 17), ou enfin d'oxine (BLAIR, 6).

Tout récemment BANKOVSKIS (4) indique qu'il utilise la thio-oxine ou mercapto-8-quinoléine. Ce réactif fournit un complexe vert

avec les métavanadates, de formule brute :



soluble dans les solvants organiques, et qui permet un dosage colorimétrique du vanadium. Ce réactif peut être rapproché de la dithizone.

En résumé, si les réactifs complexant le vanadium abondent, les connaissances précises concernant les molécules formées sont très limitées, et parfois contradictoires. Il est probable, qu'en présence de réactifs organiques, le vanadium pentavalent tend à subir une réduction en ion vanadyle $(VO)^{2+}$.

Cet ion donne des complexes mieux connus (PASCAL, 59) et se comporte comme divalent ou tétracoordiné.

Nous aurons à tenir compte de toutes ces données dans la discussion de nos résultats expérimentaux.

Auparavant, nous allons décrire les méthodes que nous avons employées pour rechercher et doser les ions vanadiques.

d) Principales méthodes de recherche du vanadium.

Nous nous bornerons à décrire les techniques que nous avons employées:

I° - Emploi de l'eau oxygénée.

Ce réactif est utilisé en solution aqueuse à 5 pour 100 (CHARLOT, 15), ou à 1 pour 100 en présence de SO_4H_2 15^n (Cl.DUVAL, 22a) ou de SO_4H_2 pur (PASCAL, 59).

On obtient une coloration rouge orangé, qui s'atténue par addition d'un excès d' H_2O_2 .

On peut, de cette manière, déceler moins de 1 mg de vanadium par litre.

Les ions Ti^{4+} et Ce^{3+} , qui gênent, sont éventuellement masqués par addition du fluorure de sodium, qui précipite Ce^{3+} et complexe Ti^{4+} .

Nous avons utilisé le mode opératoire suivant, d'après Cl.DU-

VAL (22a): à 1 ou 2 ml de solution, on ajoute quelques mg de FNa sec, X gouttes de H_2O_2 à 1 volume, X gouttes de SO_4H_2 environ 12 $\bar{n}$ et on chauffe légèrement; la coloration orange apparaît rapidement.

2° - Réaction à l'aniline.

ALMASSY et NAGY (I), signalent qu'un papier filtre imbibé d'un mélange à volumes égaux d'aniline et d'acide chlorhydrique concentré donne en présence de vanadate une coloration bleue intense.

Nous avons pratiqué cette réaction en chauffant un mélange à parties égales de la solution à analyser et d'une solution de sulfate d'aniline, obtenue en traitant extemporanément de l'aniline pure par 10 fois son volume de SO_4H_2 au 1/5ème.

Nous obtenons une coloration bleu-verdâtre, très intense, et spécifique. Cette réaction correspondrait à une réduction de V^{5+} en V^{4+} .

3° - Réaction au sodium.

NEUNHOEFFER (56) applique cette réaction à la recherche du vanadium dans les minerais vanidifères: Sur un vanadate cristallisé, ou sur le résidu d'évaporation d'une solution d'un complexe organique du vanadium, il fait agir un fragment de sodium métallique; après chauffage, il obtient une auréole verdâtre correspondant vraisemblablement à O_3V_2 .

Ce produit, repris par un acide dilué, fournit une liqueur bleu-verdâtre, dans laquelle on peut caractériser le vanadium, par exemple en faisant agir H_2O_2 .

4° - Réduction d'un vanadate par SO_2 .

En milieu sulfurique, SO_2 transforme les solutions de vanadates en sel de vanadyle, dont la coloration bleue est, souvent, suffisamment sensible et spécifique.

e) Méthodes de dosages.

Les méthodes de dosage les plus employées sont de trois types: colorimétrique, gravimétrique, volumétrique.

1° - La colorimétrie met à profit les combinaisons colorées du vanadium avec de nombreux composés organiques, tels que la formaldoxime et l'oxine (Cl. DUVAL, 22 a).

2° - Les dosages gravimétriques utilisent la pesée de V_2O_5 (MORETTE, 53), des vanadates de plomb, d'argent ou de baryum (GUITER, 32).

Nous avons pratiqué la pesée du vanadate de plomb (voir p. 89).

3° - Les dosages volumétriques sont très nombreux et très employés. Les propriétés oxydantes des solutions de vanadates sont mises à profit dans la méthode générale connue sous le nom de vanadimétrie.

On peut réduire V^{5+} en V^{4+} , puis procéder à un titrage en retour de V^{4+} par MnO_4K .

Les agents réducteurs les plus employés sont NO_2Na (ERDEZ, VIGH, 23), Fe^{++} (NOUYRIGAT, 57), SO_2 , As_2O_3 , IH.

Nous avons utilisé la méthode iodométrique pour vérifier nos solutions titrées (Cl. DUVAL, 22 a) : Le vanadate est réduit, en atmosphère de CO_2 et en milieu chlorhydrique, par un iodure :



L'acidité chlorhydrique doit être supérieure à 7 N : L'iode libéré est titré à l'aide d'une solution d'hyposulfite.

On ajoute en plus une petite quantité de sulfate ferreux, pour tenir compte de l'oxydation parasite due à l'oxygène de l'air :



Les résultats que nous avons obtenus grâce à cette méthode seront exposés page 23 .

Signalons enfin que MARTI et GOYANES (51), précipitent le vanadate par une solution titrée de nitrate de plomb, ce qui permet un dosage volumétrique du vanadium.

Toutes ces techniques nous ont paru trop peu sensibles, ou trop peu spécifiques, lorsqu'il s'est agi de montrer l'action de la dithizone sur les solutions de vanadates. De plus, de nombreux ions,

notamment Pb^{2+} , pouvaient interférer. Nous avons alors utilisé la méthode polarographique.

4° - Dosages polarographiques.

De nombreux auteurs ont mis au point des techniques de dosages et ont étudié le comportement du vanadium, à ses différents degrés de valence, en présence de divers supports électrolytiques; MEITES (52), LINGANE et MEITES (47), FORNASARI GAGLIARNO (26).

SOZA (70), GEYER (30), MALYUGA (50), PRIBYL (63), ont étudié plus spécialement le dosage du vanadium dans les aciers.

WELCHER (79), expose le comportement polarographique du vanadium en présence d'EDTA.

Quel que soit l'électrolyte de support utilisé et le pH de la liqueur analysée, l'ion vanadique, au cours du dosage polarographique, est réduit successivement à l'état de V^{4+} , puis de V^{2+} .

La polarographie de solutions de vanadates fournit, dans presque tous les cas, une vague ayant un potentiel positif, ou très voisin de 0 volt, correspondant à la réduction de V^{5+} en V^{4+} , puis une seconde vague, bien moins nette, correspondant à la réduction de V^{4+} en V^{2+} , à un potentiel voisin de - 0,80 volts. Malheureusement, ce potentiel est très proche de celui correspondant au plomb dans les mêmes conditions, ce qui rendrait le dosage du vanadium peu précis dans le cas qui nous intéresse.

Mais, d'après MEITES (52), ces solutions d'hypovanadates, obtenues en réduisant les solutions de vanadates par un barbotage de SO_2 en milieu SO_4H_2 , fournissent en milieu NaOH^n , une vague polarographique dont le potentiel est égal à - 0,43 volts, mesuré avec une électrode au calomel saturé. Ce procédé nous apparaît applicable au dosage du vanadium en présence de plomb.

Nous verrons (p. 48), qu'en employant une électrode de platine à l'anode, nous trouvons un potentiel de demi-vague égal à - 0,65 volts.

Il est nécessaire d'opérer en l'absence d'oxygène ((MEITES, 47; DUVAL, 22a)), ce qui est réalisé grâce à l'action d'un réducteur (SO_3Na) et par un barbotage d'azote au sein de la solution.

Enfin, pour obtenir un dosage correct, il est indispensable d'effectuer un dosage comparatif avec une solution de vanadate de titre connu et voisin du titre de la solution à analyser.

Nous allons maintenant exposer nos résultats expérimentaux, et tout d'abord décrire l'interférence causée par les vanadates dans les dosages du plomb par la diphénylthiocarbazone.

- C H A P I T R E I I -

=====

ESSAIS DE DOSAGE DU PLOMB PAR LA DIPHENYLTHIOCARBAZONE

EN PRESENCE DE VANADATE.

A - DOSAGE DE PLOMB PAR LA DIPHENYLTHIOCARBAZONE.

Nous faisons agir une solution titrée de diphénylthiocarbazone (dithizone, "Dz") dans le chloroforme, sur la solution plumbeuse, amenée à pH 9,5 et tamponnée, et décantons le dithizonate de plomb, coloré en rouge. La technique que nous avons utilisée est celle décrite par CHARLOT (voir page IO). Afin de protéger la dithizone de l'action des agents oxydants et d'éliminer les impuretés, nous ajoutons un réactif réducteur et des agents complexants.

I - REACTIFS.-

a) Solution chloroformique de dithizone.

Nous préparons une solution mère à 0,250 g de diphénylthiocarbazone (produit PROLABO pur pour analyses) dans I 000 ml de chloroforme (pur R. P. contenant 5 g d'éthanol pour I 000 g). Cette solution est conservée à basse température et à l'obscurité, dans un flacon fermant hermétiquement, dans lequel on introduit de temps en temps un peu de CO₂ pour éviter l'action oxydante de l'air.

Au moment du dosage, cette solution est diluée au I/IO avec du chloroforme. Elle titre alors 25 mg pour IOOO.

D'après l'équation:

$2 \text{ DzH}_2 + \text{Pb}^{2+} \longrightarrow (\text{Dz H})_2 \text{ Pb} + \text{H}_2^+$, nous voyons que 5I2 g de dithizone correspondent à 207 g de plomb, donc I ml de notre solution titrée correspond à IO $\frac{1}{2}$ g de plomb.

b) Solution de citrate de sodium.

Elle sert à masquer les ions trivalents du groupe de fer. C'est une solution à 10g de citrate trisodique pur pour 100 ml de solution aqueuse.

c) Solution de cyanure de potassium.

Cette solution sert à complexer les ions Zn^{2+} , Cu^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} . Elle contient 10 g de CNK pur R. P. pour 100 ml de solution aqueuse. Elle se conserve une quinzaine de jours.

d) Solution de chlorhydrate d'hydroxylamine.

Elle est préparée à l'aide de 10 g de chlorhydrate d'hydroxylamine pur MERCK pour 100 ml de solution aqueuse et se conserve environ 15 jours.

e) Solution tampon à pH 9,5.

Elle contient:

Cl NH_4 pur R. P. pour analyses 50 g
NH₄OH pure R. P. pour analyses 60 ml
pour 1000 ml de solution aqueuse.

f) Solution étalon de nitrate de plomb.

Titrant 1 g de plomb pour 1 000, elle contient 1,60 g de $(NO_3)_2 Pb$ anhydre pur R. P. pour analyses, pour 1 000 ml.

Après dilution au 1/100ème, 1 ml de cette solution contient 10 μ g de plomb.

g) Solutions de métavanadates.

I° - Elles sont préparées en dissolvant à froid, dans l'eau distillée:

- Métavanadate de sodium: 2,39 g de VO_3Na pur R.P. pour 1 000 ml.
- Métavanadate d'ammonium: 2,30 g de VO_3NH_4 pur R. P. pour 1 000 ml.

1 ml de ces solutions contient 1 mg de vanadium.

2° - Vérification du titre des solutions de métavanadate: Nous employons la méthode iodométrique décrite par Cl.DUVAL (voir p.18):

25 ml de la solution de métavanadate sont additionnés de 20 ml de solution 0,25 $\frac{n}{l}$ de IK, de 5 ml de SO_4H_2 environ 4 $\frac{n}{l}$ et de 2 ml de solution 0,02 $\frac{n}{l}$ de SO_4Fe .

Le mélange est soumis à un courant de CO_2 pendant 30 minutes environ, puis additionné de nouveau de 5 ml de SO_4H_2 4 $\frac{n}{l}$.

Après un repos de 5 minutes, l'iode libéré est titré par $S_2O_3Na_2$ 0,1 $\frac{n}{l}$, en présence d'empois d'amidon.

Les dosages fournissent, aux erreurs d'expériences près, les chiffres théoriques, ce qui prouve que les réactifs sont purs.

2 - VERRERIE UTILISEE.

Nous avons employé exclusivement de la verrerie Pyrex, qui ne cède pratiquement pas de plomb aux réactifs.

3 - TECHNIQUE DETAILLEE DES DOSAGES VOLUMETRIQUES DU PLOMB PAR LA DITHIZONE.

10 ml de la solution plumbeuse, contenant de 10 à 200 μg de plomb, sont introduits dans une ampoule à décantation de 125 ml environ et amenés à pH 9, par addition d'ammoniaque diluée au 1/10ème.

On ajoute ensuite 5 ml de solution de citrate de sodium, 2 ml de solution de CNK, 1 ml de solution de chlorhydrate d'hydroxylamine et 10 ml de solution tampon.

On verse, à l'aide d'une microburette graduée au 1/50 de ml, la solution chloroformique de dithizone, par fractions de 0,50 ml par exemple.

On agite et on décante la phase chloroformique, dense, qui s'est colorée en rouge. On rince la phase aqueuse par 2 ml de chloroforme entre chaque addition.

Ces opérations sont répétées jusqu'à ce qu'un léger excès de dithizone ait été employé; à ce moment la phase chloroformique prend, après agitation, une teinte mauve qui constitue le terme du dosage.

Il est nécessaire d'effectuer un essai à blanc pour tenir compte de la faible quantité de plomb contenue dans les volumes de réactifs utilisés (en général 10 à 20 μ g de plomb, soit 1 à 2 ml de solution de dithizone.)

Pour chaque dosage, 3 essais sont effectués: le premier permet une évaluation grossière de la teneur en plomb de la prise d'essai. Le second et le troisième permettent d'encadrer le dosage à $\pm$ 0,2 - 0,5 ml de solution de dithizone.

De plus, pour chaque série de dosages, la solution de dithizone est titrée par rapport à 10 ml de solution étalon de plomb à 10 mg pour 1 000.

IV - RESULTATS OBTENUS.

Nous avons effectué des dosages de quantités de plomb comprises entre 20 et 200 μ g.

Nos résultats sont consignés dans le tableau n° 2.

TABLeAU N° 2

SEMI-MICRODOSAGE PAR LA DITHIZONE, DE POIDS DE PLOMB COMPRIS ENTRE
20 et 200 μ g, EN L'ABSENCE DE VANADATE.

Plomb mis en expérience, en μ g.	Volume de solution de dithizone employée.	Plomb trouvé en μ g.	Erreur relative pour 100.
20	2,00	20	0
20	2,00	20	0
30	3,15	31,5	+ 5
30	3,10	31	+ 3,33
40	4,00	40	0
40	3,80	38	- 5
50	5,20	52	+ 4
50	5,40	54	+ 8
50	5,00	50	0
80	8,30	83	+ 3,8
80	8,10	81	+ 1,25
100	10,00	100	0
100	10,20	102	+ 2
150	15,50	155	+ 3,3
150	15,40	154	+ 2,7
200	19,20	192	- 4
200	20,20	202	+ 1
200	20,10	201	+ 0,5

Ces résultats nous montrent que l'erreur relative ne dépasse pas 5 pour 100.

En présence de vanadate, au contraire, le dosage est souvent erroné.

B - ETUDE DE LA PERTURBATION APPOURTEE PAR VO_2^- AU DOSAGE PRECEDENT.

I - Technique.

Dans une série de matras jaugés de 100 ml, nous introduisons dans l'ordre:

De 0,5 à 6 ml de solution titrée de métavanadate de sodium (1 ml contient 1 mg de vanadium), puis environ 80 ml d'eau distillée, et enfin 1 ml de solution titrée de nitrate de plomb (1 ml contient 1 mg de plomb).

De cette manière, on évite la formation d'un précipité de vanadate de plomb. (Il faudrait mettre en présence 6 fois plus de vanadium que de plomb pour qu'une légère opalescence se manifeste).

Dans d'autres matras jaugés de 100 ml, nous introduisons dans l'ordre:

2 ml de solution de métavanadate de sodium (soit 2 mg de vanadium) et des volumes allant de 0,2 à 2 ml de solution titrée de nitrate de plomb à 1 mg de plomb par ml.

2 - Résultats.

Ces mélanges sont dosés par la dithizone, comme précédemment, et les résultats sont groupés dans le tableau N° 3.

TABLEAU N° 3

DOSAGE DE PLOMB EN PRESENCE DE METAVANADATE DE SODIUM

Plomb introduit, en mg.	Métavanadate de sodium ajouté, exprimé en mg de vanadium.	Plomb trouvé, en mg.	Erreur relative pour 100.
20	200	27	+ 35
20	200	24	+ 20
30	200	36	+ 20
30	200	34	+ 13,3
40	200	47	+ 17,5
40	200	49	+ 22,5
50	200	65	+ 30
50	200	56	+ 12
80	200	92	+ 15
80	200	87	+ 8,75
100	50	100	+ 0
100	100	108	+ 8
100	200	110	+ 10
100	300	127	+ 27
100	400	130	+ 30
100	500	130	+ 30
100	600	150	+ 50
150	200	160	+ 6,8
200	200	218	+ 9

Lorsque le poids de vanadium, exprimé en métavanadate de sodium, est double de celui de plomb, l'erreur n'est plus négligeable.

Le début du virage apparaît avant que le volume théorique de solution de dithizone ait été employé, et la fin du dosage est perturbée par l'existence d'une coloration violacée dans la phase chloroformique. Dans ce cas, on peut néanmoins apprécier un virage.

Par contre, lorsque la dose de vanadium est au moins trois fois supérieure au poids de plomb, le virage est impossible à saisir avec exactitude; la phase chloroformique, colorée en rouge lorsqu'on verse les premiers ml de solution de dithizone, prend ensuite une teinte violacée. Cette coloration cache la teinte mauve qui habituellement correspond au virage; on peut ainsi, parfois, utiliser un gros excès de dithizone.

Cependant l'erreur par excès n'est pas proportionnelle à la quantité de vanadium introduite, les résultats étant surtout caractérisés par une mauvaise reproductibilité.

3 - Discussion et conclusion.

Nous venons de voir que la présence de l'ion métavanadique gêne notablement le semi-microdosage volumétrique du plomb par la dithizone.

Cette perturbation se traduit par l'apparition d'une coloration violacée de la phase chloroformique à la place de la teinte mauve puis verte, indiquant normalement le terme du dosage.

Deux hypothèses peuvent être formulées pour expliquer cette intervention de l'ion VO_3^- :

- le métavanadate oxyde la dithizone et la transforme partiellement en composés qui ne réagissent plus sur le plomb (par exemple en diphénylthiocarbadiazone),
- ou bien l'ion vanadique réagit en donnant avec la dithizone un complexe coloré non signalé dans la littérature.

Nous allons essayer d'élucider ce problème; nous chercherons tout d'abord à réduire l'ion métavanadique, afin de déterminer si ce sont les propriétés oxydantes de VO_3^- qui gênent le dosage.

C - TENTATIVES D'AMELIORATION DE LA METHODE

I°) - Essai de réduction du métavanadate de sodium.

Application au dosage du plomb.

Nous avons essayé de nombreux agents réducteurs. Le degré de valence du vanadium après action de chacun de ces réactifs sur le métavanadate, d'après CHARLOT (14), est consigné dans le Tableau N° 4.

TABLEAU N° 4

ACTION DE DIVERS AGENTS REDUCTEURS SUR VO_3Na

Agent réducteur	Valence du composé vanadifère obtenu
Hydrogène naissant	IV
Fe^{2+}	IV
Réducteur à l'argent (Voir ci-dessous)	IV
Hydroxylamine à pH 0	IV
$\text{SO}_3 \text{ Na}_2$ ou SO_2	IV
$\text{S}_2 \text{ O}_3 \text{ Na}_2$	III
Colonne de Jones (voir ci-dessous)	II

a) Réactifs réducteurs nous ayant donné de mauvais résultats.

1°) Le mélange $\text{Zn} + \text{SO}_4\text{H}_2$, ou les sels ferreux, réduisent bien VO_3^- , mais la solution obtenue contient alors une quantité importante d'ions Zn^{2+} ou Fe^{2+} , qui gêne ou rend impossible le dosage ultérieur du plomb par la dithizone, même en présence de cyanure et de citrate.

2°) L'hydroxylamine, qui est employée couramment dans le dosage du plomb par la dithizone, ne réduit le métavanadate qu'en milieu ClH 5 à 6 $\frac{\text{n}}{\text{m}}$ (GOWDA, 3I; CHARLOT, p.267, (I5)); en milieu neutre ou alcalin, elle oxyde V^{4+} ; entre pH 0 et 7 l'hydroxylamine n'a aucune action.

3°) Réducteur à l'argent: ce réactif est constitué par un alliage cuivre-argent préparé de la manière suivante:

Une allonge en verre, d'environ 12 cm de haut et de 2 cm de diamètre intérieur, est remplie de tournure de cuivre. Ce métal est recouvert d'argent par action d'une solution de nitrate d'argent. Après passage sur cet alliage, la solution de vanadate est réduite correctement en ions V^{4+} , mais de notables quantités d'ion Cu^{++} et Ag^+ sont entraînées dans la liqueur et gênent le dosage de plomb; de plus, une partie du plomb reste fixée sur l'alliage.

4°) La "colonne de Jones" contient un réducteur constitué par un amalgame solide de zinc, mais comme dans le cas précédent, on observe une véritable adsorption du plomb dans la colonne, et un passage de zinc dans la solution.

5°) Sulfite et hydrosulfite de sodium.

Leur emploi n'est guère aisé, car un gros excès de réactif est nécessaire, ce qui semble gêner la formation de dithizonate de plomb.

b) Action de l'anhydride sulfureux.

La méthode consiste à faire barboter un courant de gaz sulfureux dans la liqueur acidifiée, contenant le vanadate et le plomb, à chasser l'excès de SO_2 par ébullition et, finalement, à amener la prise d'essai à pH9 par addition d'ammoniaque; dans ces conditions VO_3Na est transformé en hypovanadate $\text{V}_2\text{O}_6\text{Na}_4$. Le dosage du plomb par la dithizone est alors amélioré; l'hypovanadate ne gêne que lorsque la solution contient au moins 5 fois plus de vanadium que de plomb, comme le montre le tableau N° 5.

TABLEAU N° 5

DOSAGE DE 100 μ g DE PLOMB EN PRESENCE DE QUANTITES CROISSANTES
D'HYPOVANADATE DE SODIUM OBTENU PAR ACTION de SO_2 SUR LE METAVANADATE.

μ g de V^{5+} introduits et réduits par SO_2 .	Plomb trouvé en μ g .	erreur relative pour 100 .
0	100	0
100	100	0
200	100	0
300	105	5
400	110	10
500	130	30

Conclusion: Dans le dosage du plomb par la dithizone , l'erreur due à la présence de métavanadate est diminuée lorsque cet ion est réduit au préalable par SO_2 ; cependant, lorsqu'il y a 4 à 5 fois plus de vanadium que de plomb, l'action de SO_2 devient insuffisante, ce qui tend à montrer que VO_3^- n'intervient pas uniquement comme agent oxydant.

2°) Emploi d'agents complexant le métavanadate de sodium.

a) L'éthylènediaminetétracétate disodique (complexion III)

(E D T A) dissimule le vanadate à ses réactifs habituels. Nous en avons ajouté au mélange de vanadate et de plomb. Comme on pouvait le prévoir, l'agent complexant a masqué à la fois les ions VO_3^- et Pb^{2+} à l'action de la dithizone.

b) Un résultat inattendu a cependant été obtenu en n'employant que de l'hydroxylamine. Nous avons tout d'abord employé, sans succès, un excès de ce réactif en tant qu'agent réducteur (voir page 30), jusqu'au moment où nous avons étudié un mélange de $(\text{NO}_3)_2\text{Pb}$ et de métavanadate d'ammonium à la place de VO_3Na . Nous pensions trouver des résultats identiques à ceux que nous avons décrits page 27.

En fait, comme le montre le tableau N° 6, le vanadate d'ammonium semble gêner beaucoup moins que le vanadate de sodium.

TABLERU N° 6

DOSAGE DE 100 μg de PLOMB EN PRESENCE DE QUANTITES CROISSANTES DE METAVANADATE D'AMMONIUM

VO_3NH_4 introduit, exprimé en μg de vanadium.	Plomb trouvé en μg .	Erreur relative pour 100.
0	100	0
20	100	0
40	100	0
100	100	0
200	100	0
300	105	5
400	109	9
500	145	45
600	185	85

Le vanadate d'ammonium serait-il dissimulé en présence d'hydroxylamine?

Cela n'a rien d'impossible a priori, puisque HOFMAN et KOLSCHUTTER, (36) ont décrit un vanadate double d'ammonium et d'hydroxylamine, dans lequel le vanadate serait partiellement dissimulé.

Effectivement, les résultats groupés dans le tableau n° 6 montrent que le dosage du plomb n'est gêné que par des quantités de vanadium, introduit sous forme de VO_3NH_4 , 4 à 5 fois supérieures au poids de plomb mis en expérience, alors que VO_3Na interfère pour des poids 3 fois supérieurs au poids de plomb.

Ceci nous a conduit à penser que les erreurs constatées dans les dosages du plomb en présence de métavanadate de sodium, pourraient provenir de la formation d'un complexe entre la dithizone et le vanadate.

C'est ce que nous allons essayer de vérifier dans le chapitre suivant.

- C H A P I T R E I I I -

=====

MISE EN EVIDENCE D'UN COMPLEXE VANADIUM - DITHIZONE

A. Action de l'ion métavanadique sur la solution chloroformique de dithizone

I°) Nous avons tenté de doser le métavanadate par la dithizone, dans les conditions habituelles de dosage du plomb, à pH 9,5.

Opérant sur des prises d'essai contenant 100, 200, 300, 400 ou 500 μ g de vanadium sous forme de VO_3Na ou de VO_3NH_4 , nous avons retrouvé sensiblement les chiffres obtenus dans les essais à blanc, soit 1,5 à 2 ml de solution de dithizone: il ne semble donc pas y avoir de réaction entre la dithizone et le vanadate à ce pH.

Nous nous sommes demandé si la réaction escomptée pouvait se produire à d'autres pH.

Nous avons tamponné le milieu en employant, d'après DENIGES (20) et CHANDELLE (13):

- 3 parties de la solution

Acide citrique 21 g

NaOH $\frac{n}{n}$ 200 ml

pour 1000 ml de solution aqueuse,

pour 7 parties de $\text{ClH } 0,1\frac{n}{n}$ afin d'obtenir un pH de 2.

- une solution 0,1m de phtalate acide de potassium, qui nous fournit un pH de 3,8.

- 6 parties du mélange acide citrique-soude décrit ci-dessus, pour 4 parties de $\text{ClH } 0,1\frac{n}{n}$, et obtenons un pH de 4.

- ou encore à ce même pH 4, le mélange acéto-acétique:

Acétate de sodium 8,3 g
Acide acétique pur R.P. 16,6 ml
pour 1000 ml de solution aqueuse.

- à pH 6, une solution aqueuse de $\text{PO}_4\text{K H}_2$ à 9,078 g pour 1000 ml

- à pH 7, 6 parties de la solution de $\text{PO}_4\text{Na}_2\text{H}$, 12 H_2O , à 11,876 g pour 1000, et 4 parties de la solution de PO_4KH_2 à 9,078 g pour 1000.

- à pH 8, la solution de phosphate disodique à 11,876 g pour 1000 .

Nous avons étudié l'action de la dithizone, à ces différents pH, successivement:

- sur la solution à 2,39 g pour 1000 de métavanadate de sodium.
- sur cette même solution réduite par SO_2 sous forme d'hypovanadate.
- sur la solution de métavanadate réduite sous forme de sel de V^{2+} par passage à travers la colonne de Jones.

Nous n'avons jamais observé une variation de la coloration de la solution de dithizone, et le volume de solution titrée employée correspondait chaque fois à l'essai à blanc.

Il semble donc que le vanadium penta-tétra-ou divalent, n'est pas entraîné dans la phase chloroformique contenant la dithizone.

2°) - Recherche du vanadium après évaporation de la phase chloroformique.

Nous introduisons dans une ampoule à décantation 0,239 g de VO_3Na , soit 0,100 g de vanadium, en solution aqueuse, et 100 ml de solution de dithizone à 0,500 g pour 1000 ml.

Après agitation prolongée, nous recueillons la couche chloroformique, puis lavons la phase aqueuse, deux fois consécutives, avec du chloroforme et réunissons toutes les liqueurs chloroformiques.

Celles-ci sont évaporées jusqu'à siccité. Le résidu est divisé en trois parties:

La première est détruite en milieu SO_4H_2 , en présence du catalyseur de Dumazert; la seconde est traitée à chaud par du sodium et la troisième est calcinée au four à moufle.

Le vanadium est recherché sur les divers résidus: les réactions sont chaque fois négatives.

Le résultat est donc identique à ceux des essais précédents. Le vanadium di-tétra-ou pentavalent n'est pas entraîné dans la solution chloroformique de dithizone, il n'est pas dosable par cette solution titrée, dans les mêmes conditions que le plomb, ou à des pH différents.

Nous allons montrer que le vanadate réagit cependant sur la dithizone, mais en phase aqueuse.

3°) Baisse de titre d'une solution chloroformique de dithizone après passage à travers une solution aqueuse de métavanadate de sodium.

Nous étalonnons très exactement une solution de dithizone par rapport à une solution titrée de plomb.

Nous en faisons ensuite écouler un volume connu dans une solution de métavanadate tamponnée et débarrassée de toutes traces de plomb.

Après passage au travers de la solution de métavanadate, la solution de dithizone est de nouveau dosée par rapport au plomb. Nous voyons alors qu'elle a baissé de titre et que cette baisse de titre est en rapport avec le titre de la solution de métavanadate.

Dans une série d'ampoules à décantation, nous introduisons:

- 18 ml du mélange (citrate de sodium 5 parties, cyanure de potassium 2, chlorhydrate d'hydroxylamine I, et tampon $\text{ClNH}_4 - \text{NH}_4\text{OH}$, 10), utilisé couramment dans le dosage du plomb par la dithizone (voir page 22).

- 10 ml de solution aqueuse contenant un poids de métavanadate de sodium compris entre 0 et 3000 μg , exprimé en vanadium, et dosé par rapport à la solution étalon de plomb.

Nous versons dans chaque ampoule 11,5 ml de solution de dithizone, correspondant exactement à 100 μg de plomb, et au plomb contenu dans les réactifs (essai à blanc).

Nous agitons, recueillons les liqueurs chloroformiques et les liqueurs servant au lavage. Chaque solution est ensuite dosée par rapport à la solution de plomb.

Les résultats sont consignés dans le tableau n° 7:

TABLEAU N° 7

BAISSE DE TITRE DE LA SOLUTION CHLOROFORMIQUE DE DITHIZONE,
APRES PASSAGE A TRAVERS UNE SOLUTION DE METAVANADATE DE SODIUM

Vanadate mis en expérience, exprimé en μ g de vanadium.	Titre de la solution de dithizone, après passage dans la solution de vanadate, exprimé en μ g de plomb par ml.	Aspect de la solution chloroformique de dithizone.
0	10	
500	7	coloration verte
1000	6	diminuant
1500	4	progressivement
2000	2	d'intensité
3000	0	coloration jaune

Nous obtenons une baisse de titre importante, qui va même jusqu'à la destruction complète de la dithizone; la solution jaune obtenue dans le dernier essai ne fournit pas de complexe coloré avec le plomb.

Nous avons déterminé le spectre d'absorption de cette solution jaune.

La courbe obtenue est représentée par le diagramme N° I.

DIAGRAMME N° 1

Densités optiques

Courbe A Courbe d'absorption de
la diphenylthiocarbazone en
solution chloroformique.

Courbe B Courbe d'absorption du
produit obtenu par oxydation de
la dithizone par un vanadate.



Longueur d'onde

Cette courbe est très voisine de celle donnée par IWANTSCHOFF (39) pour la diphénylthiocarbadiazone.

Ceci semble indiquer une oxydation de la dithizone par les solutions relativement concentrées de métavanadate.

Nous avons réalisé des essais identiques en employant des solutions d'hypovanadates, obtenues par réduction du métavanadate par SO_2 : les résultats obtenus sont comparables.

En conclusion: Nous avons mis en évidence la baisse de titre d'une solution chloroformique de dithizone par passage de celle-ci à travers une solution de métavanadate, ou d'hypovanadate de sodium. Cette baisse de titre est directement en rapport avec la quantité de vanadium mise en expérience.

En présence d'un excès de vanadate, la dithizone se transforme en un composé jaune qui ne réagit plus avec le plomb et qui a une courbe d'absorption lumineuse très voisine de celle de la diphénylthiocarbadiazone.

Les ions vanadiques et hypovanadiques ont donc une action oxydante sur la dithizone, et cette oxydation n'est pas évitée par l'hydroxylamine que l'on emploie couramment dans le dosage du plomb.

Cependant cette oxydation n'exclut pas la possibilité de formation d'un complexe entre le vanadium et la dithizone. Nous avons cherché à mettre en évidence un tel complexe en employant des quantités beaucoup plus grandes de dithizone et de vanadium.

B - PREUVE DE L'EXISTENCE D'UN COMPLEXE VANADIUM - DITHIZONE.

I - ETUDE QUALITATIVE

a) Action du métavanadate de sodium sur la dithizone

1° - Nous faisons réagir un fort excès de dithizone pure sur une solution aqueuse de métavanadate de sodium.

Nous pouvons alors mettre en évidence un complexe (dithizone - vanadium) soluble en phase aqueuse:

Dans un erlen de 1500 ml, nous introduisons 0,500g de dithizone dissous dans 500 ml de CHCl_3 , 800 ml de la solution tampon acéto-acétique à pH 8,5, débarrassée de toutes traces de plomb par action préalable de dithizone, puis 200 ml de solution aqueuse de VO_3Na , à 2,39 g pour 1000 ml, soit 0,200 g de vanadium.

Un autre essai est préparé dans les mêmes conditions, mais il ne contient pas de vanadium et servira de témoin.

Les deux essais sont agités durant 30 minutes à l'aide d'un agitateur mécanique, puis les mélanges sont versés dans 2 ampoules à décantation, et les phases chloroformiques sont décantées: les couches aqueuses sont lavées avec CHCl_3 , jusqu'à ce que les liquides de lavage ne soient plus colorés.

Après évaporation à sec de la phase chloroformique, le vanadium est recherché dans le résidu. Toutes les réactions sont négatives. Mais la phase aqueuse a pris une coloration violette intense.

2° - Nous avons déterminé la courbe d'absorption de cette solution violette: elle est reproduite sur le diagramme n° 2 (courbe A, p.42). On constate un maximum d'absorption à 550 m μ .

Cette coloration pourrait être due:

- à la formation d'un composé contenant du vanadium réduit à

l'état divalent. Mais l'ion V^{2+} , qui est bien coloré en violet (voir tableau page I2), est très instable surtout en milieu alcalin. Or, la solution violette a un pH de 8,5. Dans ces conditions, V^{2+} s'oxyde-rait très rapidement, alors que la solution violette paraît stable pendant quelques jours.

- Il se pourrait alors qu'il se soit formé un complexe contenant dithizone et vanadate, non extractible par le chloroforme, et soluble en phase aqueuse.

Nous avons cherché à démontrer l'existence de ce complexe:

- Nous recherchons le carbone, l'azote et le soufre, provenant de la dithizone, dans la phase aqueuse colorée en violet.

- D'autre part nous cherchons à extraire cette coloration violette, grâce à un solvant autre que $CHCl_3$, et montrons que le solvant entraîne du vanadium.

3° - Analyse qualitative de la solution aqueuse colorée en violet.

L'extract sec obtenu à partir de cette solution est lui-même coloré en violet pâle.

Nous avons pu y caractériser:

Le vanadium, le carbone, l'azote et le soufre.

α - Caractérisation du vanadium, du carbone et du soufre.

1 g de résidu sec est introduit dans un tube pyrex de large diamètre avec un fragment de sodium. On chauffe vivement. On remarque un noircissement dû à la présence du carbone, et une auréole verte autour de l'endroit où a réagi le sodium.

Le résidu vert est repris par l'eau, chauffé et dans la liqueur filtrée on met en évidence le vanadium grâce à la réaction à H_2O_2 .

On reprend une autre fraction du produit par ClH dilué au 1/5ème et on chauffe légèrement. On peut mettre en évidence un dégagement

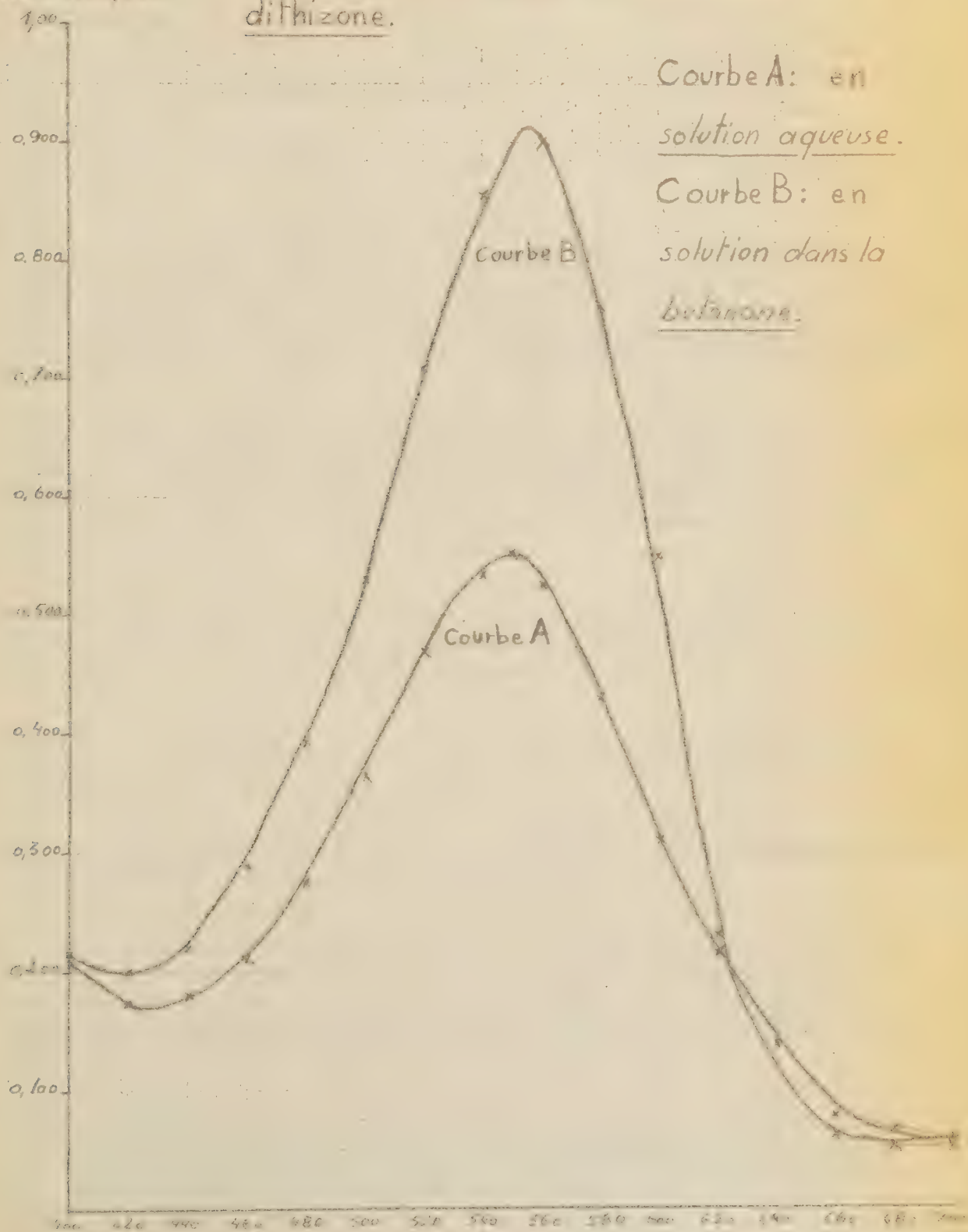
DIAGRAMME N° 2

Courbe d'absorption du produit violet
obtenu par action du métavanadate sur la
dithizone.

Densités optiques

Courbe A: en
solution aqueuse.

Courbe B: en
solution dans la
butanone.



Longueur d'onde

d'hydrogène sulfuré grâce à son odeur, et à la coloration violette que ce gaz fournit en réagissant sur une solution ammoniacale de nitroprusiate de sodium à 1 pour 1000. ((CHARLOT, p. 256, (15)).

β - Caractérisation de l'azote.

La caractérisation de l'azote nous a causé de grandes difficultés.

Une méthode classique de recherche, basée sur la formation de cyanure de sodium (LASSAIGNE in CHARLOT, 15), par chauffage du produit en présence de sodium, nous a fourni un résultat négatif, et nous avons pensé tout d'abord à utiliser le spectrographe de masse (†) afin de déterminer si la dithizone était effectivement passée en phase aqueuse.

Nous avons étudié par spectrographie de masse, d'une part un mélange de vanadate et de dithizone pure, d'autre part le produit obtenu par action de la dithizone sur le vanadate dans nos essais décrits page 41. Les résultats obtenus ne nous ont pas semblé assez probants, et auraient nécessité une étude approfondie, c'est pourquoi nous avons préféré reprendre les méthodes chimiques.

Nous avons pensé que deux causes pouvaient expliquer les résultats négatifs fournis par la méthode au sodium:

- la présence de vanadium
- l'existence, dans la molécule de dithizone, d'une liaison azoïque.

Nous avons alors essayé de caractériser l'azote dans la dithizone pure, en présence et en l'absence de vanadate.

La méthode au sodium ne permet pas de caractériser l'azote dans la dithizone: en effet lorsqu'après avoir chauffé ce produit avec du sodium, nous ajoutons le mélange ferroso-ferrique pour transformer le cyanure, éventuellement formé, en bleu de Prusse, le soufre donne du sulfure de fer et les résultats ne sont pas probants.

(†) Nous remercions Monsieur G. DURAND, Chef de travaux à l'E.N.S.G.P.M., qui nous a grandement aidé dans la recherche de la dithizone grâce au spectrographe de masse du Centre de Recherches Nucléaires.

Le traitement de la substance, à chaud, par SO_4H_2 concentré, en présence de catalyseur de Dumazert ou de sulfate de cuivre selon la méthode générale de Kjeldahl (PEZEZ et POIRIER, 6I), ne fournit pas de sulfate d'ammonium.

Nous avons alors fait précéder la destruction sulfurique d'une réduction par IH ou H naissant ($\text{Zn} + \text{ClH}$, $\text{Zn} + \text{ClH} + \text{CH}_3\text{OH}$) de façon à hydrogéner la liaison azoïque selon la méthode décrite par FISH (25) et STEYERMARK (7I).

Dans ces conditions l'azote devient décelable et dosable correctement dans la dithizone pure. Mais en présence de vanadate, la méthode fournit des résultats pratiquement négatifs.

Nous avons alors pensé que l'hydrogène naissant réagit sur le métavanadate en le réduisant, avant de se fixer sur la dithizone; dans ces conditions, l'azote contenu dans le réactif organique est minéralisé très lentement et partiellement.

Finalement, nous avons employé la méthode de destruction de Delépine, qui consiste en une minéralisation par le mélange $\text{SO}_4\text{H}_2 + \text{MnO}_4\text{K}$. Nous l'avons appliquée à la destruction du complexe préalablement réduit par H naissant, et avons obtenu de bons résultats. L'azote est alors transformé partiellement en acide nitrique. Nous le réduisons par l'alliage de Dewarda pur R.P., en milieu sodique concentré, et obtenons finalement un dégagement d'ammoniac facile à caractériser par le réactif de Nessler.

C'est cette méthode que nous avons employée et qui nous a permis de mettre en évidence la présence d'azote dans l'extrait sec obtenu comme il a été dit plus haut. Nous en indiquerons la technique détaillée à propos du dosage de l'azote dans le complexe (vanadium-dithizone), page 53.

4° - Essai d'extraction de la coloration violette de la phase aqueuse par un solvant organique.

Nous avons déjà dit que la substance produisant cette coloration violette n'est pas entraînée par le chloroforme.

Par contre, si nous employons des solvants organiques oxygénés et non miscibles dans l'eau, comme le phthalate d'éthyle, le monochloracétate d'éthyle ou la butanone (ou méthyléthylcétone), la coloration vio-

lette passe quantitativement dans la phase organique. Après plusieurs extractions et lavages, la phase aqueuse devient incolore.

La courbe d'absorption de la solution violette obtenue dans la butanone (diagramme N° 2, courbe B, page 42), nous montre que le maximum d'absorption est de 550 m μ , ce qui incite à penser que le complexe soluble dans l'eau est le même que celui soluble dans la butanone.

Nous avons évaporé la solution butanonique, et avons analysé le résidu: nous pouvons mettre en évidence de l'azote, du soufre et du vanadium, par les méthodes décrites précédemment.

D'autre part, nous n'avons plus retrouvé de vanadium dans la phase aqueuse débarrassée de complexe violet par action de la butanone.

On peut donc conclure de ces essais, que la dithizone passe en phase aqueuse, lorsque celle-ci contient un vanadate, et qu'il se forme un complexe coloré en violet, soluble dans les solvants organiques oxygénés, contenant de l'azote, du carbone et du soufre.

b) Réaction entre les hypovanadates et la dithizone, en phase aqueuse.

Nous avons répété nos expériences en faisant agir cette fois 500 ml de solution de dithizone à I pour 1000, non pas sur VO_3Na , mais sur 1,14 g d'hypovanadate obtenu extemporanément par réduction de VO_3Na par SO_2 en milieu acide, puis neutralisation de la solution et addition d'acétate de sodium. Cette solution d'hypovanadate est colorée en brun noirâtre. L'action de la dithizone fournit une légère modification de teinte, mais la coloration violette n'apparaît que lors de l'extraction par la butanone.

Les solutions aqueuses et butanoniques du complexe, traitées comme précédemment, donnent des résultats identiques à ceux que nous venons d'indiquer: nous pouvons mettre en évidence, dans les extraits secs obtenus, à la fois du vanadium, du soufre et de l'azote. Ceci prouve que le complexe violet soluble en phase aqueuse se forme par action de la dithizone sur VO_3Na ou sur $\text{V}_2\text{O}_6\text{Na}_4$.

c) Réaction entre une solution de métavanadate double d'ammonium et d'hydroxylamine et la dithizone.

Nous avons vu (page 33), que VO_3NH_4 , en présence d'hydroxylamine,

semble complexé et gêne moins les dosages du plomb que VO_3Na . Nous avons voulu déterminer si VO_3NH_4 donnait également un complexe avec la dithizone.

Nous introduisons dans un erlen, 0,46 g de VO_3NH_4 et 2 g de chlorhydrate d'hydroxylamine pur, dissous dans un litre de tampon acéto-acétique, débarrassé de toute trace de plomb, puis 500 ml de solution chloroformique de dithizone à 1 g pour 1000 ml.

Nous n'obtenons pas de coloration violette de la phase aqueuse, après agitation et séparation de la couche organique.

De même, après extraction de la phase aqueuse par la butanone puis évaporation de ce solvant, la recherche du soufre et du vanadium est négative.

Il semble donc bien que VO_3NH_4 ne réagisse pas avec la dithizone en présence de NH_2OH .

d) Etude, à différents pH, de la réaction entre de grosses quantités de vanadate et de dithizone.

Nous employons des solutions de vanadate tamponnées à divers pH, en évitant bien entendu toutes solutions tampons contenant de l'azote, afin que les recherches ultérieures d'azote aient un sens.

Des essais sont réalisés à pH 1-2-3, 8-4-6-7-8-9 et 10 grâce aux solutions tampons indiquées page 34 et, à un mélange tampon supplémentaire: $\text{CH}_3\text{COONa} - \text{NaOH}$ ajusté à pH 10 par emploi du potentiomètre Radiométer.

A la suite des essais effectués en milieu acide, nous ne pouvons mettre en évidence le passage de la dithizone dans la phase aqueuse, ni la présence de vanadium dans la butanone.

Au contraire, à pH égal ou supérieur à 7, nous avons obtenu des résultats identiques à ceux de nos premiers essais: la dithizone réagit sur le vanadate, le complexe formé est soluble dans l'eau et dans la butanone.

e) Conclusions

Nous avons montré qu'en milieu neutre ou alcalin des quantités notables de dithizone réagissent sur des solutions aqueuses relativement

concentrées de méta- ou hypovanadate, en donnant un complexe coloré en violet.

Le complexe organo-minéral n'est pas entraînable par le chloroforme, il peut être extrait par un solvant organique oxygéné tel que la butanone.

Ce complexe vanadium-dithizone ne se forme pas si l'on a au préalable dissimulé le vanadium sous forme de vanadate double d'ammonium et d'hydroxylamine, ou bien si l'on opère en milieu acide.

Nous allons maintenant étudier la composition de ce complexe (vanadate - dithizone).

2 - ANALYSE QUANTITATIVE DU COMPLEXE VANADIUM - DITHIZONE

Nous avons cherché à déterminer les proportions des deux constituants du complexe (vanadium - dithizone) que nous venons de décrire.

Nous avons dosé le vanadium par la méthode polarographique, et l'azote provenant de la dithizone, par distillation en milieu alcalin après destruction sulfopermanganique, selon la méthode déjà utilisée dans la recherche de cet élément.

a) Dosage polarographique du vanadium complexé par la dithizone.

1°) appareil: Les polarogrammes sont réalisés à l'aide du polarographe Radiométer "PO 4 A" automatique enregistreur, avec une cathode à goutte de mercure et anode de platine, en milieu NaOH $2N$, en présence de bisulfite de sodium et après barbotage d'azote selon le mode opératoire décrit dans MEITES (52). Cet appareil permet également l'enregistrement direct des courbes dérivées des polarogrammes.

2°) Technique: Les solutions à analyser sont acidifiées par SO_4H_2 dilué, puis soumises à l'action d'un lent courant de SO_2 à $80^\circ C$. L'excès de gaz est ensuite chassé par ébullition. Après refroidissement, les liqueurs sont exactement neutralisées par NaOH, puis complétées à un volume connu. Une prise d'essai est ensuite prélevée et additionnée d'un volume égal de solution de SO_3Na_2 $2N$ alcalinisée par NaOH jusqu'à concentration égale à $2N$. Ce mélange est placé dans la cellule du polarographe, et soumis à un lent barbotage d'azote purifié.

3°) Résultats

1/ Polarogrammes effectués sur la solution de VO_3Na traitée par la dithizone.

Nous avons tout d'abord cherché à doser par polarographie le vanadium complexé par la dithizone, en phase aqueuse. Les résultats montrent que dans ces conditions le vanadium ne donne plus la courbe polarographique habituelle.

En effet, une solution pure de métavanadate de sodium fournit une vague polarographique ayant une demi-potentiel égal à - 0,65 volts (diagramme n° 3). La courbe dérivée nous permet de préciser exactement ce potentiel de demi-vague.

Or la solution de métavanadate traitée par la dithizone fournit une vague très importante à - 0,40 volts due sans doute au complexe (vanadium-dithizone); même en diminuant la sensibilité de l'appareil, nous n'arrivons pas à apprécier exactement la hauteur de cette vague; l'inflexion normale attribuable au vanadium n'apparaît plus. Dans ces conditions la méthode polarographique n'est pas utilisable pour un dosage.

Il nous est alors apparu indispensable d'extraire par la butanone le complexe (vanadium-dithizone), afin de pouvoir doser correctement le vanadium subsistant en phase aqueuse, par polarographie.

2/ Polarogrammes comparatifs effectués sur une solution de métavanadate de sodium avant et après traitement par la dithizone.

Nous traitons un litre de solution aqueuse contenant 0,200 g de vanadium sous forme de VO_3Na , en présence d'acétate de sodium, à pH 8,5 par 500 ml de solution chloroformique de dithizone à 0,5 g pour 1000 ml.

Nous introduisons un excès de vanadium et nous nous proposons de déterminer cet excès après élimination du complexe par épuisement avec la butanone.

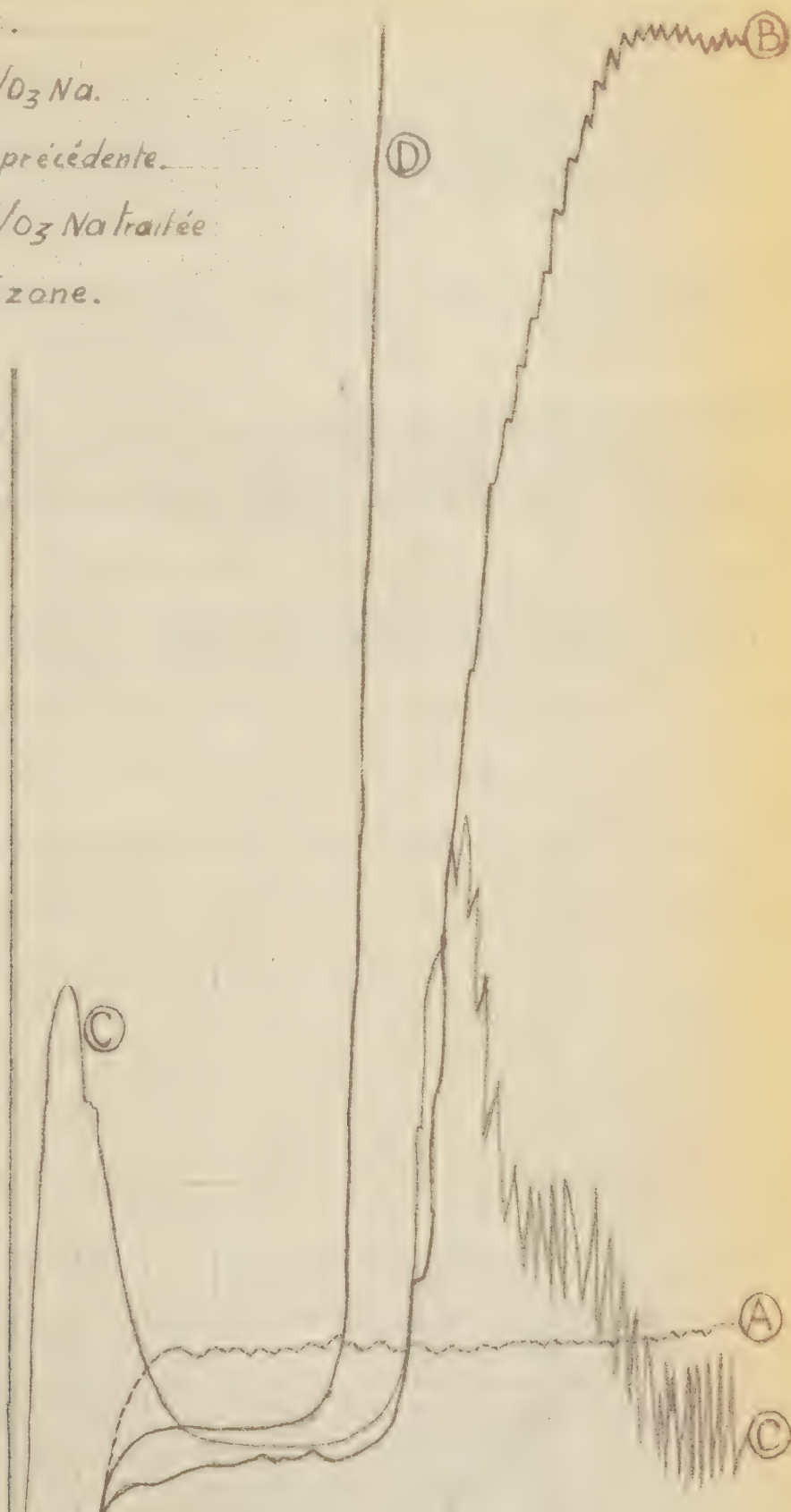
Après agitation, nous séparons la phase chloroformique et lavons la solution aqueuse au chloroforme. Nous obtenons une solution violette. Celle-ci est traitée par la butanone qui extrait quantitativement le complexe.

DIAGRAMME N° 3

Polarogrammes effectués sur des solutions de VO_3Na

- A Essai à blanc.
- B Solution de VO_3Na .
- C Dérivée de la précédente.
- D Solution de VO_3Na traitée
par la dithizone.

intensité en μA .



L'évaluation du vanadium complexé peut être obtenue en comparant les polarogrammes réalisés avant action de la dithizone sur la phase aqueuse, et après extraction par la butanone du complexe violet.

Le diagramme N° 4 représente les polarogrammes effectués avec une sensibilité de $0,3 \mu A$ et une vitesse d'enregistrement de 4 cm par minute. La courbe E correspond à la solution de métavanadate avant action de la dithizone.

La courbe F correspond à la solution de métavanadate après extraction par la butanone du complexe (V - DZ).

Le diagramme N° 5 représente les polarogrammes effectués avec une sensibilité de $0,1 \mu A$ et une vitesse d'enregistrement de 8 cm par minute. Les 2 courbes correspondent aux mêmes solutions que dans le diagramme N° 4. Les potentiels de demi-vague se situent bien à $-0,65 \pm 0,02$ volts.

Les mesures nous permettent de conclure que dans tous les essais effectués, 25 pour 100 du vanadium ont été extraits par la dithizone.

DIAGRAMME N°4

Polarogrammes effectués sur des solutions de VO_3Na

E solution à 0,29 g de vanadium
par litre

F solution précédente après
extraction du complexe V-D z

intensité
en μA .

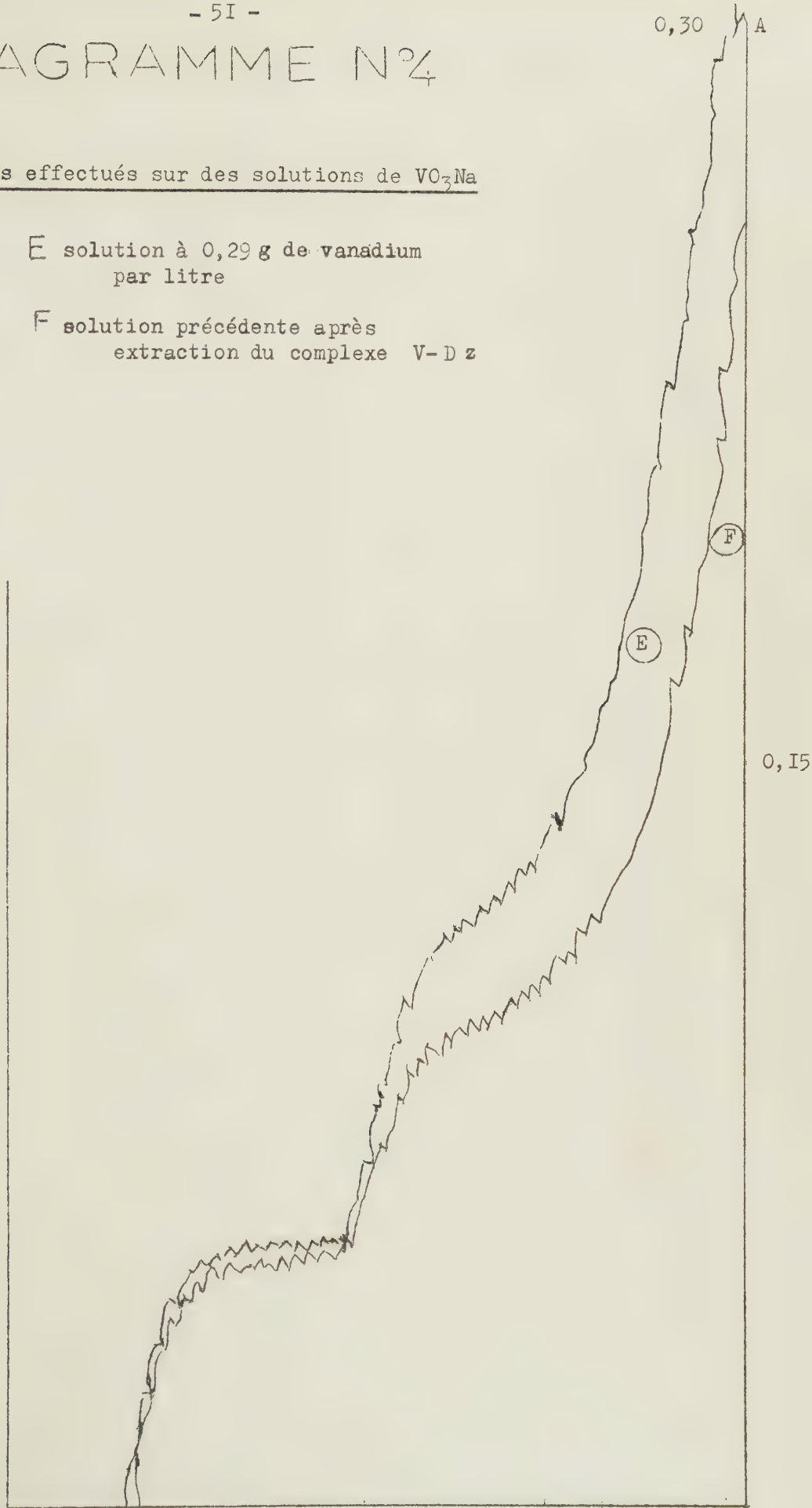


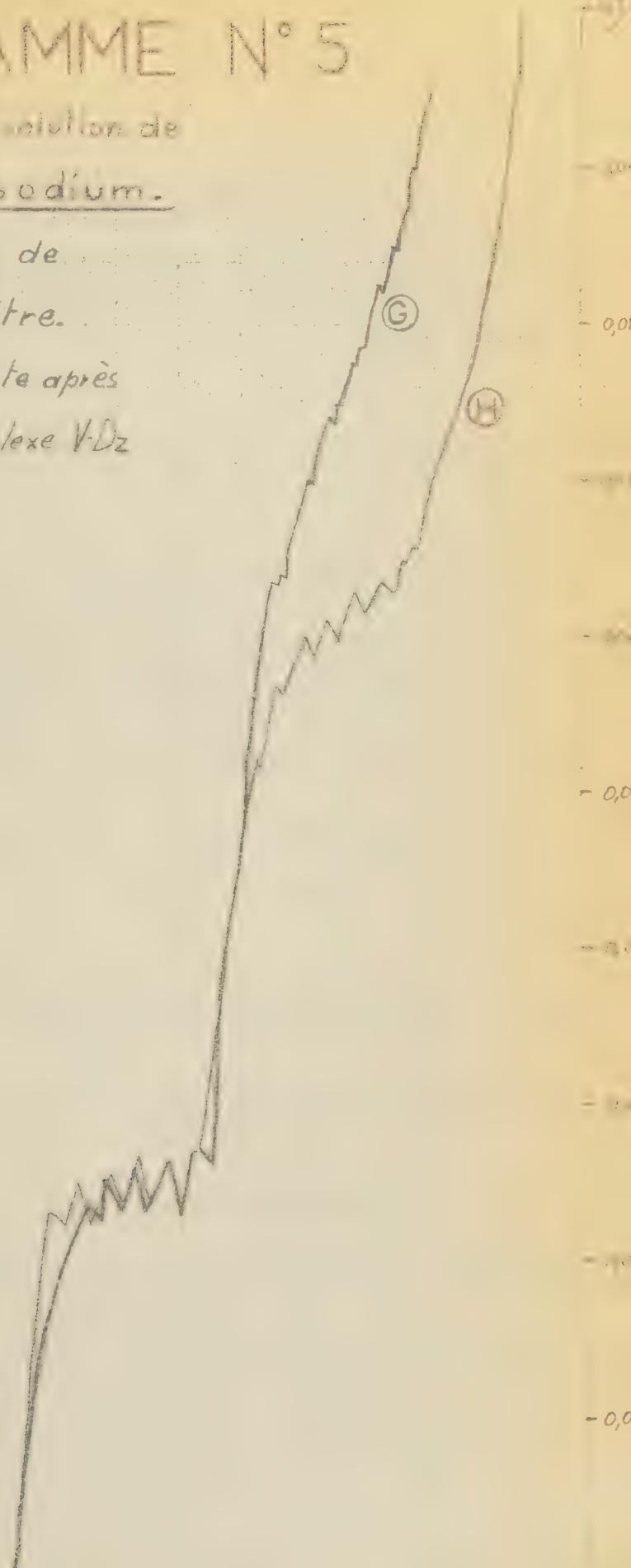
DIAGRAMME N° 5

Polarogramme d'une solution de
métavanadate de sodium.

G solution à 0,200gr. de
vanadium par litre.

H solution précédente après
extraction du complexe V-Dz

Intensité en μA



b) Dosages de l'azote contenu dans le complexe.

Nous avons déjà signalé (page 43), les difficultés que nous avons rencontrées pour minéraliser en milieu sulfurique la molécule de dithizone, qui contient une liaison azoïque. Nous avons également exposé le principe de la méthode que nous avons adoptée et dont nous donnons ci-dessous le mode opératoire.

I° Mode opératoire

Hydrogénation

0,050 g de l'extrait sec de la solution du complexe (Dz-V), sont introduits dans une fiole de Kjeldahl de 150 ml, munie d'un col rodé à laquelle peut être adapté un réfrigérant à reflux. On ajoute environ 2 ml d'acide acétique pur R.P. et l'on chauffe légèrement jusqu'à dissolution totale; on ajoute ensuite 0,200 g de poudre de zinc pur R.P., et 1,5 ml de méthanol pur R.P. L'hydrogène se dégage lentement. Puis on verse, par fraction de IV gouttes, XVI gouttes de ClH pur R.P. On chauffe légèrement en laissant reposer entre chaque addition d'acide.

Finalement, on fait bouillir le mélange, afin d'éliminer le méthanol.

Minéralisation

On laisse refroidir et on ajoute environ 20 ml de SO_4H_2 concentré pur.

On chauffe jusqu'à élimination totale de l'eau et noircissement du résidu.

Après refroidissement, on ajoute 1 g de KNO_3 pur.

On porte à ébullition pendant 15 heures. La liqueur obtenue est alors incolore.

Après refroidissement, on complète à un volume connu par addition d'eau distillée.

8 Distillation de l'azote

5 ou 10 ml de cette solution sont versés dans un ballon de 250 ml, additionnés de 0,500 g d'alliage de Dewarda pur R.P., et de 10 ml d'eau distillée. Le ballon est surmonté d'une boule de Kjeldahl, afin d'éviter l'entraînement de gouttelettes liquides au cours de la distillation ultérieure, elle-même reliée à un réfrigérant descendant.

L'extrémité inférieure de ce dernier plonge dans un bécher contenant 20 ml d'eau distillée.

20 ml de lessive de soude sont ajoutés à l'aide d'une ampoule à brome.

La soude réagit aussitôt sur l'alliage et produit un dégagement d'hydrogène. En même temps l'ammoniac qui se forme commence à distiller.

Après une heure de réaction à la température du laboratoire, on chauffe progressivement et on recueille le reste de l'azote, qui s'est transformé en ammoniac.

8 Dosage de l'ammoniac recueilli

Nous avons pensé pouvoir doser NH_3 dans le distillat au fur et à mesure de son apparition, en présence d'alizarine, par SO_4H_2 titré.

En fait, il semble que l'hydrogène entraîné en même temps que NH_3 altère cet indicateur et le virage est difficile à saisir. Nous avons préféré effectuer un dosage indirect: NH_3 est recueilli dans un excès de SO_4H_2 0,02 N, cet excès est titré par addition de 30 ml du mélange IK 5 g, IO_3K 2 g, pour 100 ml de solution aqueuse, et l'iode libéré est titré par $\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}_2$ 0,02 N.

2° Résultats

Nous avons montré dans le paragraphe a, qu'avec les prises d'essai indiquées, 25 pour 100 au vanadium mis en expérience, sont complexés par la dithizone et ainsi rendus solubles dans la butanone.

Nous avons dosé l'azote qui est lié au vanadium.

Nous traitons un litre de solution aqueuse contenant 0,200g de

vanadium sous forme de VO_3Na , à pH 8,5, en présence d'acétate de sodium, par 500 ml de solution chloroformique de dithizone à 1 pour 1000, ce qui constitue un gros excès de dithizone.

Après agitation, nous séparons la couche chloroformique et lavons la phase aqueuse au chloroforme.

Cette solution aqueuse colorée en violet est alors divisée en deux fractions de 500 ml.

- La première fraction est évaporée à sec;

- La deuxième est épuisée par la butanone, et le solvant organique est évaporé. On traite séparément les deux résidus selon le mode opératoire énoncé plus haut.

Nous retrouvons: - dans le résidu d'évaporation de la phase aqueuse: 4,23 - 4,18 meq. d'azote pour 0,025 g de vanadium, soit 8,57 atome-g d'azote, ou 2,14 molécules de dithizone pour 1 atome-g de vanadium.

- dans le résidu sec de l'extraction de la même phase aqueuse par la butanone: 3,52 - 3,75 meq. d'azote pour 0,025 de vanadium, soit 7,63 atome-g d'azote ou 1,91 molécules de dithizone pour 1 atome-g de vanadium.

Ainsi ces deux déterminations permettent de penser que le complexe a pour formule:



ou bien, en tenant compte d'une réduction préalable du métavanadate par la dithizone:



c) Discussion et conclusion

Lorsqu'une solution aqueuse de VO_3Na réagit sur une solution chloroformique de dithizone, la dithizone passe partiellement en phase aqueuse en donnant un complexe organo-minéral.

Ce complexe, coloré en violet, est insoluble dans le chloroforme mais soluble dans les solvants organiques oxygénés tels que la butanone.

Ses constituants sont dans un rapport:

$$\frac{\text{dithizone}}{\text{Vanadium}} = 2$$

La formation de ce complexe ne semble pas quantitative; si l'on traite une solution de métavanadate par un excès de dithizone, il n'y a au maximum, dans les essais que nous avons effectués, que 25 pour 100 du vanadium mis en expérience qui ont été extraits.

L'existence d'un tel complexe n'avait jamais été signalée. Il est possible que la dithizone réduise tout d'abord le métavanadate en sel de vanadyle, puis se combine à celui-ci en donnant un complexe:



Ces résultats expliquent l'erreur par excès que l'on observe lorsque l'on dose le plomb par la dithizone en présence de métavanadate, puisque la dithizone est partiellement employée pour former un complexe avec le vanadate.

Cependant ils ne permettent pas de rendre compte du fait que dans le dosage du plomb, le virage normal est masqué en présence de métavanadate, par une coloration violette.

Nous avons employé des poids plus importants de réactifs, afin d'analyser la phase chloroformique obtenue dans ce cas, et de déterminer si le vanadium n'est pas entraîné, en même temps que le plomb, par la solution chloroformique de dithizone, ce qui permettrait d'expliquer la coloration violette de la phase chloroformique.

C - LA PRESENCE DE PLOMB PERMET LE PASSAGE DU VANADIUM EN PHASE CHLOROFORMIQUE, EN PRESENCE DE DITHIZONE.

Nous avons vu (page 40) que le vanadium ne passe jamais en phase chloroformique, lorsque la solution chloroformique de dithizone agit sur le métavanadate seul.

Cependant nous avons constaté (page 26) que, lorsque la dithizone réagit sur un mélange de plomb et de métavanadate, la phase chloroformique prend une teinte violette anormale qui gêne le dosage du plomb.

La présence de plomb permettrait peut-être l'extraction par CHCl_3 , d'une certaine quantité de vanadium.

En effet des complexes triples ont été signalés dans la littérature, tels que les vanadates complexes obtenus par action de VO_3NH_4 sur des sels de Co, de Cu, et de Ni, en présence de pyridine ou de m-toluidine (CERNATESCU, PONI, PAPA FIL, BOSTAN, I2; PASCAL, 59).

Nous avons donc cherché à savoir si la solution chloroformique de dithizone, lorsqu'elle réagit sur une solution aqueuse contenant à la fois du plomb et du métavanadate, se combine simultanément à ceux-ci et les entraîne en milieu chloroformique.

I Techniques et résultats

a) Prise d'essai contenant 100 mg de plomb

Dans un erlen de 1500 ml nous introduisons 100 ml de solution de $(\text{NO}_3)_2\text{Pb}$ à 1,60 g pour 1000, soit 0,100 g de plomb, et 100 ml de solution de VO_3Na à 2,39 g pour 1000, soit 0,100 g de vanadium.

Nous amenons le mélange à pH8 et complétons le volume à 1000 ml à l'aide d'une solution aqueuse d'acétate de sodium à 10 pour 1000.

Il apparaît un louche blanchâtre, correspondant à la formation de vanadate de plomb.

500 ml de solution chloroformique de dithizone à 0,500g pour 1000 ml sont ensuite ajoutés. Après agitation, la couche chloroformique est décantée et la phase aqueuse lavée au chloroforme.

La recherche du vanadium est effectuée (voir p. I 6) et donne une réaction nettement positive.

De même, après élimination de la dithizone par destruction sulfurique du résidu sec, la liqueur est colorée en bleu vert, et donne les réactions du vanadium.

a) Prise d'essai contenant 1 mg de plomb

On pouvait penser que le vanadium ainsi mis en évidence dans la phase chloroformique, provenait d'un entraînement mécanique du vanadate de plomb qui reste en suspension dans la solution aqueuse. Pour éviter ce phénomène, nous avons opéré en solution diluée, de la manière suivante:

Dans une ampoule à décantation de 1500 ml, nous introduisons 1000 ml de solution aqueuse d'acétate de sodium à 10 g pour 1000, à pH 8, puis 1 ml de solution à 1,60 g pour 1000 de $(\text{NO}_3)_2\text{Pb}$, soit 1 mg de plomb. Ce premier mélange n'est pas additionné de vanadate et sert de témoin. Dans un second essai, nous ajoutons, en plus, 1 ml de solution à 2,39 g pour 1000 de VO_3Na , soit 1 mg de vanadium.

Les 2 mélanges sont ensuite traités par une solution chloroformique de dithizone à 0,1 g pour 1000 ml.

L'essai témoin, sans vanadium, fournit la solution rouge de dithizonate de plomb.

L'essai contenant plomb et vanadium fournit une phase chloroformique nettement colorée en violet.

Les courbes d'absorption des deux liqueurs chloroformiques sont représentées sur le diagramme n° 6. Nous voyons que les maxima d'absorption sont situés à 510 $\text{m}\mu$ dans le cas du dithizonate de plomb, ce qui correspond bien aux données bibliographiques, et à 540 $\text{m}\mu$ et 600 $\text{m}\mu$ dans le cas du mélange de dithizone, de vanadium et de plomb.

On renouvelle ensuite, dix fois consécutives, l'addition des divers réactifs, par prise de 1 mg de plomb et de vanadium et de 25 ml de solution de dithizone.

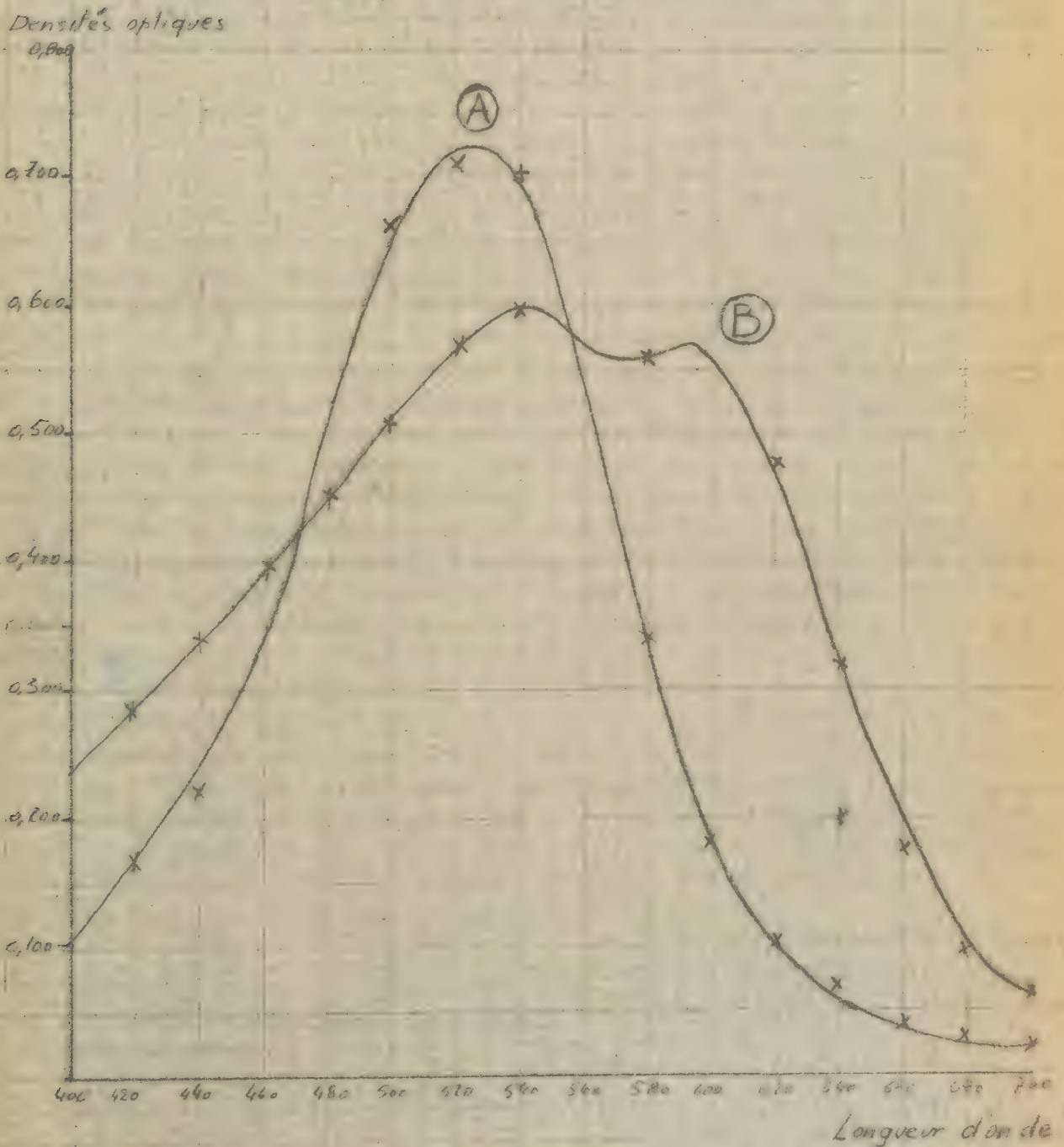
Lorsque l'essai témoin indique que tout le plomb a été extrait par le réactif organique, on réunit les liqueurs chloroformiques obtenues dans chaque essai; celles-ci sont évaporées à sec. Les réactions du

DIAGRAMME N° 6

Courbes d'absorption

A du dithizonate de plomb en solution chloroformique

B de la solution chloroformique contenant à la fois, plomb, vanadium et dithizone.



vanadium (action du sodium, destruction sulfurique et action de l'eau oxygénée, réaction à l'aniline...) sont nettement positives dans le deuxième essai, et le témoin donne des réactions négatives.

2 Discussion et conclusion du paragraphe C

En employant des poids de $(\text{NO}_3)_2 \text{Pb}$ et de dithizone relativement importants, nous avons pu mettre en évidence l'existence de vanadium dans la phase chloroformique contenant du dithizonate de plomb, lorsque la dithizone réagit sur un mélange de $(\text{NO}_3)_2 \text{Pb}$ et de VO_3Na . Ce résultat permet d'expliquer la coloration violette que prend la phase chloroformique.

Nous avons cherché à utiliser ce résultat, afin de mettre au point le dosage du vanadium entraîné par la dithizone en présence de plomb, dans la couche chloroformique. Nous pensions également parvenir à déterminer la formule d'un éventuel dithizonate double de vanadium et de plomb. Nous avons dû y renoncer; en effet, les dosages du vanadium ne fournissent une précision suffisante, de l'ordre de 5 pour 100, qu'avec des solutions titrant au moins 0,003 g pour 1000 de vanadium.

Or nous venons de voir qu'à de telles concentrations, le vanadate de plomb précipite dans la solution aqueuse contenant le mélange des sels. Nos dosages n'auraient fourni que des résultats ininterprétables.

Les expériences que nous venons de décrire dans ce chapitre permettent donc, simplement, de montrer que la dithizone entraîne du vanadium dans la phase chloroformique lorsqu'il y a en même temps des ions Pb^{2+} dans la phase aqueuse.

Il se forme, soit un complexe double, soit un mélange de dithizonates.

Nous ne pouvons établir un facteur de correction, dans des dosages du plomb par la dithizone, en tenant compte du rapport $(\text{Dz})_2\text{-V}$ établi précédemment, puisque de toute façon le terme du dosage est masqué par la formation d'une coloration violette.

Dans ces conditions, nous avons utilisé pour éliminer le vanadium, un réactif très voisin de la dithizone, la diphenylcarbazone, qui permet une extraction de l'ion vanadique selon une technique voisine de celle utilisée pour le dosage du plomb par la dithizone, et qui ne réagit pas avec le plomb.

- C H A P I T R E I V -

=====

DOSAGE DE PLOMB EN PRESENCE DE METAVANADATE GRACE A LA DIPHENYLCARBAZONE

A. Etude du complexe Vanadate - Diphénylcarbazon

Nous avons montré, dans les chapitres précédents, que la présence de métavanadate ou d'hypovanadate de sodium gêne le dosage du plomb par la dithizone. Pour tenter de réussir le dosage du plomb en présence de métavanadate, nous avons cherché à éliminer ce dernier.

Diverses méthodes de séparation de vanadium ont été décrites: elles utilisent le plus souvent le cupferron ou l'oxine, (CHARLOT, 14) ou encore l'acide phénylarsinique (PIETSCH, 62), qui ne précipitent les vanadates que dans des conditions expérimentales très strictes.

Nous avons préféré éliminer le vanadium grâce à un réactif spécifique, qui permette en même temps un dosage volumétrique du vanadium, selon une technique relativement simple.

Nous avons employé dans ce but un réactif voisin de la dithizone, qui en diffère par le remplacement de l'atome de soufre par un atome d'oxygène (voir page 6): la DIPHENYLCARBAZONE.

I/ Propriétés physico-chimiques de la diphénylcarbazon

Nous utilisons la diphénylcarbazon (ou "DPC") pure R.P. pour analyses. C'est une poudre rouge orangée, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, le benzène, le chloroforme et presque tous les solvants organiques.

Sa solution dans les solvants organiques non oxygénés tels que CCl_4 , CHCl_3 , est colorée en rouge: dans ces conditions, on ne constate aucun changement de la coloration lorsque le réactif est agité avec une solution aqueuse de métavanadate.

Par contre, les solutions de DPC dans les solvants organiques oxygénés sont colorées en jaune ambré, et la présence d'un complexe vanadium-diphénylcarbazone se manifeste par un virage de la solution, du jaune au rouge.

Parmi les solvants organiques oxygénés que nous avons essayés: butanone, butyphosphate, n-propylphosphate, phtalate d'éthyle, mélanges butanone-chloroforme, monochloracétate d'éthyle, p-bromoanisole, nitrobenzène, alcool amylique, salicylate de méthyle, alcool propylique, alcool octylique, notre choix s'est porté sur le monochloracétate d'éthyle (ou "MCE"). C'est un liquide incolore, qui provoque peu d'émulsion en contact avec l'eau, et dont la densité suffisante (1,159) permet de le soutirer facilement. Malheureusement, il a une odeur assez désagréable et il est légèrement lacrymogène.

Nous avons pris soin, avant de l'utiliser, de laver ce solvant à l'eau, bien que nous utilisions le produit pur R.P., afin d'entraîner les ions pouvant provenir d'une hydrolyse, et notamment les chlorures.

2/ Réaction entre le vanadium et la diphénylcarbazone

Nous avons déjà mentionné l'existence d'un complexe coloré (vanadate-diphénylcarbazone).

Ce complexe a été mis à profit par HEINRICH (35) pour doser colorimétriquement le vanadium. BOSE (9) a isolé le complexe par précipitation et l'a analysé: le rapport vanadium/diphénylcarbazone est égal à 1/2 dans le précipité.

Nous avons utilisé la diphénylcarbazone pour extraire sélectivement le vanadium d'un mélange de VO_3Na et $(\text{NO}_3)_2\text{Pb}$, en entraînant le complexe grâce à un solvant organique non miscible à l'eau. La solution obtenue est colorée en rouge.

En effet, nos essais préalables nous ont montré que l'ion vanadique se combine sélectivement à la diphénylcarbazone, à pH4, alors que le plomb ne réagit pas avec elle.

3/ Extraction de l'ion vanadique par la diphénylcarbazone.

a) Réactifs

- solution de diphénylcarbazone pure R.P., à 0,25 g pour 1000 ml de monochloracétate d'éthyle, ou MCE, pur, lavé à l'eau.
- solution de VO_3Na à 2,39 g pour 1000 ml de solution aqueuse.
- solution de phthalate acide de potassium pur R.P. à 20,418 g pour 1000 ml de solution aqueuse.

b) Mode opératoire

Dans une ampoule à décantation de 125 ml, on introduit 50 ml d'eau distillée, 3 ml de solution de VO_3Na , soit 3 mg de V^{5+} , amenés à pH 3,8 à l'aide de ClH , et 100 ml de solution de phthalate acide de potassium à pH 3,8.

On verse à la burette, par petites fractions, la solution de diphénylcarbazone. On agite et on sépare la phase organique colorée en rouge. On lave, à l'aide du solvant pur, entre chaque addition.

Ces opérations sont répétées jusqu'à ce qu'un léger excès de DPC ait été employé: à ce moment la phase organique se décolore et reprend progressivement la teinte jaune du réactif.

Le virage du rouge au jaune n'est malheureusement pas très net, et la précision de la méthode n'est pas excellente. Cependant le réactif est sélectif car un essai à blanc, sans vanadium, ne fournit aucune coloration perceptible.

c) Spécificité

Nous avons vérifié que les ions les plus couramment dosés par la diphénylcarbazone (d'après les auteurs) réagissent effectivement, dans les mêmes conditions que le vanadium, avec ce réactif.

Ce sont les ions Hg^{2+} , CrO_4^{--} , MoO_4^{--} , WO_4^{--} .

Ils fournissent un complexe soluble en phase organique.

d) Résultats

Nous effectuons trois essais parallèles et cherchons à encadrer le résultat à $\pm 0,5$ ml de solution de DPC. Nous montrons de plus que tout le vanadium a été extrait de la phase aqueuse.

Avec les poids de vanadium indiqués ci-dessus (paragraphe b), nous utilisons 42 ml de solution titrée de diphénylcarbazone.

Ainsi 42 ml de solution de DPC, contenant :

$$\frac{42 \times 0,250}{1000} = 0,01050 \text{ g, ou } \frac{0,01050}{240} \text{ molécules de DPC}$$

ont entraîné 3 mg de vanadium, soit $\frac{0,003}{51}$ atomes g de vanadium.

Le complexe aurait donc ses 2 constituants dans le rapport :

$$\frac{\text{Vanadium}}{\text{diphénylcarbazone}} = \frac{3}{2,23}$$

e) Application à l'extraction et au dosage de poids variés de vanadate par la diphénylcarbazone.

Nous avons appliqué la technique décrite ci-dessous et le coefficient que nous venons d'établir, au dosage de quantités de VO_3Na allant de 100 à 1000 μg , exprimées en vanadium.

Nous utilisons des prises d'essai allant de 1 à 10 ml d'une solution de VO_3Na à 2,39 g pour 1000, dont 1 ml correspond à 100 g de vanadium.

Ces prises d'essai sont introduites dans des ampoules à décantation, amenées à pH 3,8 grâce à quelques gouttes de ClH dilué au 1/10, et tamponnées par 50 ml de solution de phtalate acide de potassium 0,1 m.

La solution de DPC à 0,125 g pour 1000, dans le MCE, est versée à l'aide d'une burette de 5 ml graduée au 1/50 de ml, par fraction de 0,5 ml.

Les résultats sont consignés dans le Tableau n° 8.

TABLEAU N° 8

DOSAGES DE POIDS DE VO_3Na ALLANT DE 100 à 1000 μg (exprimés en vanadium) PAR LA DIPHENYLCARBAZONE (DPC)

VO ₃ Na introduit exprimé en μg de vanadium	Solution de diphénylcarbazone en ml		Vanadium retrouvé en μg	Erreur relative pour 100
	Volume théorique en tenant compte du rapport $\frac{\text{V}}{\text{DPC}} = \frac{3}{2,23}$	Volume employé		
100	2,80	3	107	+ 7
200	5,60	6	214	+ 7
300	8,40	9	321	+ 7
400	11,2	11	393	- 1,75
500	14	14	500	0
1000	28	25	893	- 10,7

Nous voyons que l'erreur relative est toujours inférieure à 10 pour 100; cependant nous ne pouvons, par cette méthode, réaliser un dosage volumétrique du vanadium dont la précision soit comparable au dosage du plomb par la dithizone.

Ceci tient surtout à la difficulté qu'il y a parfois à saisir le virage.

Toutefois, si nous précisons et confirmons le rapport $V/DPC = 3/2,23$, que nous avons établi par la méthode volumétrique, il nous sera possible d'éliminer quantitativement le vanadium des solutions contenant à la fois vanadium et plomb.

Nous avons utilisé la méthode polarographique pour doser, avec précision, le vanadium subsistant en phase aqueuse après action d'un volume connu de solution titrée de DPC dans le MCE. Nous avons, d'autre part, appliqué la méthode des variations continues à l'étude de la composition du complexe (V - DPC).

4/ Etablissement de la formule du complexe (V - DPC) par un dosage polarographique du vanadium combiné à la DPC.

a) Extraction du vanadium.

Nous préparons une solution de métavanadate de sodium contenant 0,024 g de vanadium pour 1000 ml, dans du phtalate acide de potassium 0,1 M, ayant un pH de 3,8. (Nous avons, en effet, constaté que le tampon acéto-acétique donnait de mauvais résultats, lors du dosage polarographique). 500 ml de cette solution sont conservés en tant que témoin pour les dosages polarographiques.

500 autres ml sont introduits dans une ampoule à décantation, et additionnés de 15 ml de solution de DPC à 0,250 g pour 1000 dans le MCE, par fractions de 2 ml.

Après agitation, la couche organique, plus dense, est séparée, et la phase aqueuse est rincée avec du MCE pur.

b) Dosages polarographiques

La solution aqueuse traitée par la DPC, et la solution témoin, sont toutes deux soumises à l'action d'un lent courant de SO_2 à 60° C, après avoir été acidifiées par SO_4H_2 .

Après refroidissement, elles sont additionnées de soude jusqu'à obtention du titre n.

Les polarogrammes obtenus (diagramme n°7) montrent que 9 pour 100 du vanadium mis en expérience, soit 0,00108 g, ont disparu de la phase aqueuse par addition de 15 ml de solution à 0,250 g pour 1000 ml de diphénylcarbazone soit 0,00375 g de diphénylcarbazone, ou bien que 258 mg de VO_3Na se combinent à 375 mg de diphénylcarbazone.

Un calcul simple nous permet de conclure que:

3 moles de vanadate se combinent à 2,1 moles de DPC.

En effet la hauteur de la vague caractéristique du vanadium (167 mm dans le témoin, courbe A, diagramme n° 7, page 68), a diminué de 15 mm. dans l'essai (courbe B).

Le potentiel de demi-vague est bien, dans les deux cas, de -0,65 volts, ce qui correspond au vanadium.

DIAGRAMME N° 7

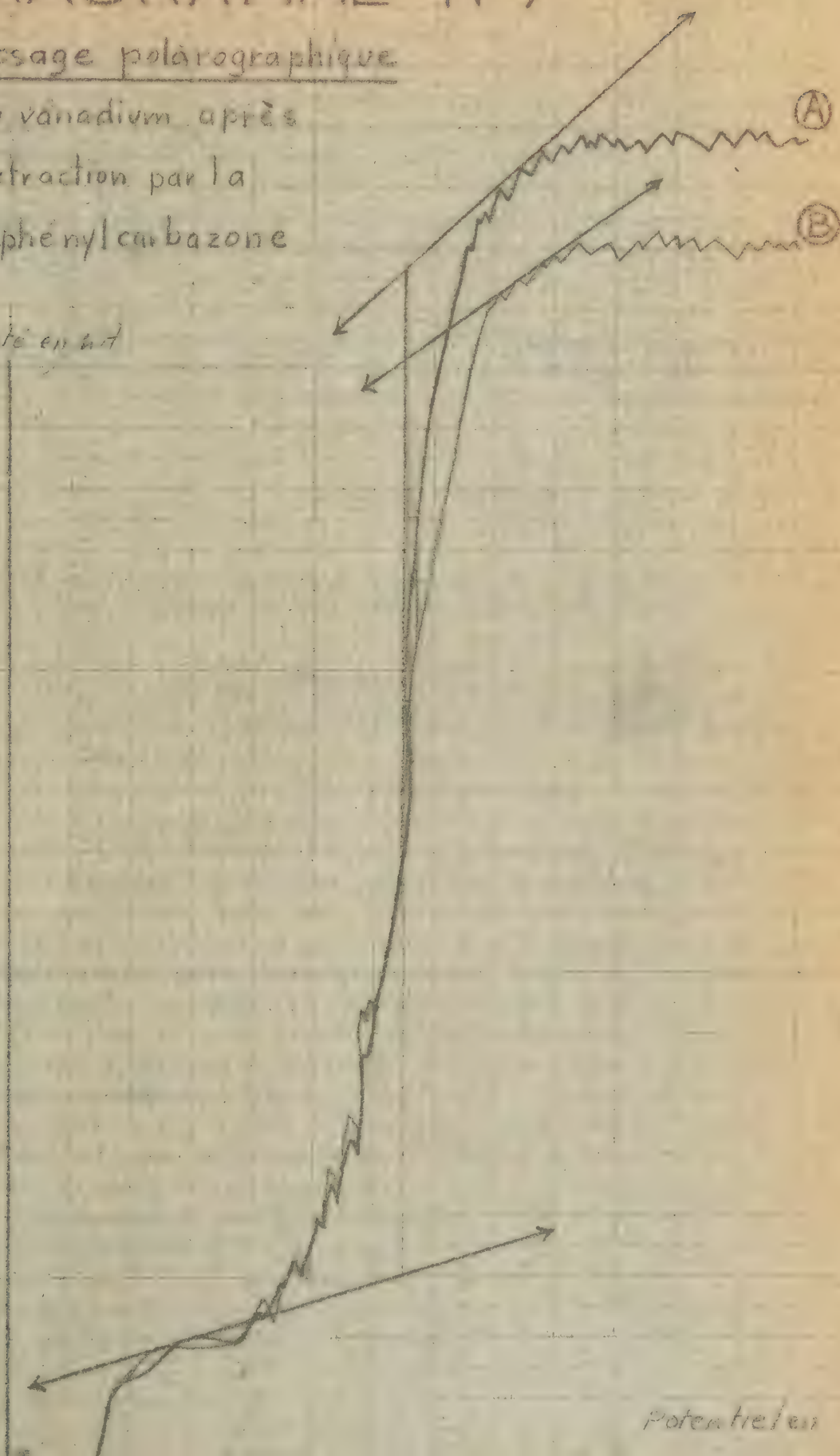
Dosage polarographique

du vanadium après

extraction par la

diphénylcarbazone

Intensité en μA



Potentiel en V

Nous voyons donc que les méthodes volumétrique et polarographique de dosage du vanadium, complexé sous l'influence de la DPC, nous fournissent un résultat identique:

3 molécules de vanadate se combinent à 2,15 - 2,23 molécules de diphénylcarbazone. On peut donc en conclure qu'aux erreurs d'expérience près, le rapport est de 3 V pour 2 DPC.

Ce résultat n'est pas en accord avec la conclusion de BOSE (9). Cet auteur indique le rapport $V/DPC = 1/2$, dans le précipité obtenu par évaporation de la solution hydro-alcoolique de complexe vanadium-diphénylcarbazone.

Nous avons pensé qu'il était nécessaire de confirmer nos résultats par une troisième méthode.

Nous avons choisi la méthode des variations continues.

5/ Détermination de la formule du complexe
vanadate - diphénylcarbazone par la méthode des variations
continues.

a) Principe de la méthode

Cette méthode a été mise au point par P. JOB en 1928 (42).

Elle a été utilisée par la suite à de nombreuses reprises pour déterminer la formule de complexes (VOSBURGH et COOPER, 76; BLANQUET, 7; GERLACH et FRAZIER, 29; JONES, 43; COOPER et HIBBITS, 18).

Soient 2 corps A et B qui peuvent s'unir pour donner un complexe (Am-Bn) selon la réaction



Certaines propriétés physico-chimiques du mélange de deux corps varient en fonction des proportions respectives des 2 constituants.

Lorsque les masses des deux constituants sont entre elles dans le rapport $\frac{Am}{Bn}$, ces propriétés physico-chimiques atteignent une valeur maxima.

JOB a montré que la composition du mélange correspondant à ce maximum, ou "composition maximale", est indépendante du titre des solutions employées, à condition toutefois que les deux solutions employées soient équimoléculaires.

Les propriétés physicochimiques susceptibles d'être mesurées expérimentalement sont, par exemple, la viscosité, l'indice de réfraction, la conductibilité, l'absorption lumineuse.

Dans notre cas, nous avons affaire à un complexe coloré et c'est l'absorption lumineuse que nous allons mesurer.

b) Mise en pratique

La technique consiste à préparer des mélanges de deux solutions équimoléculaires de réactifs, mélanges ayant des titres molaires variables, et à en déterminer la densité optique; elle doit présenter un maximum pour un mélange dont la composition est précisément la "composition maximale" de JOB. VOSBURGH et COOPER (76) ont montré que cette méthode n'est valable que si l'on détermine le maximum à plusieurs longueurs d'onde.

On doit donc commencer par tracer la courbe d'absorption lumineuse du complexe, et l'on mesure ensuite la densité optique des mélanges, à la longueur d'onde correspondant à ce maximum et aux longueurs d'onde situées de part et d'autre du maximum d'absorption. De plus, on doit tenir compte de la densité optique due aux réactifs seuls: les auteurs en déterminent séparément l'absorption lumineuse, et additionnent ensuite, pour chaque mélange, les densités optiques obtenues.

Ceci permet de préciser la position des maxima. Cependant, récemment SOMMER et HNILICKOVA (69), ont montré que les réactions donnant naissance aux complexes sont souvent équilibrées, ou encore qu'il apparaît des équilibres parasites dûs à la présence d'électrolytes tels que les mélanges tampons.

Les auteurs pensent qu'il est préférable d'employer, non pas des solutions équimoléculaires des réactifs, mais au contraire un excès d'un des réactifs.

YOE, LETCHER (80), et JONES (43), ont tenu compte de ces remarques: à un même volume d'un des réactifs, ils ajoutent des quantités régulièrement croissantes de l'autre. Lorsque la proportion idéale des réactifs est atteinte, l'intensité de la coloration du complexe est maxima, elle n'augmente plus lorsque l'on continue à ajouter du réactif.

Nous avons utilisé la méthode de JOB pour déterminer la composition du complexe diphénylcarbazone - vanadium extrait par le monochloacétate d'éthyle. Nous avons également répété ces expériences avec une solution acétonique du complexe. Nous verrons que les résultats obtenus dans les diverses méthodes sont tout à fait comparables.

c) Méthode de JOB appliquée à la détermination du complexe vanadium-diphénylcarbazone extrait par le monochloacétate d'éthyle.

Dans une série de 10 essais, nous faisons réagir des doses décroissantes de solution de DPC dans le MCE, sur des doses de vanadate.

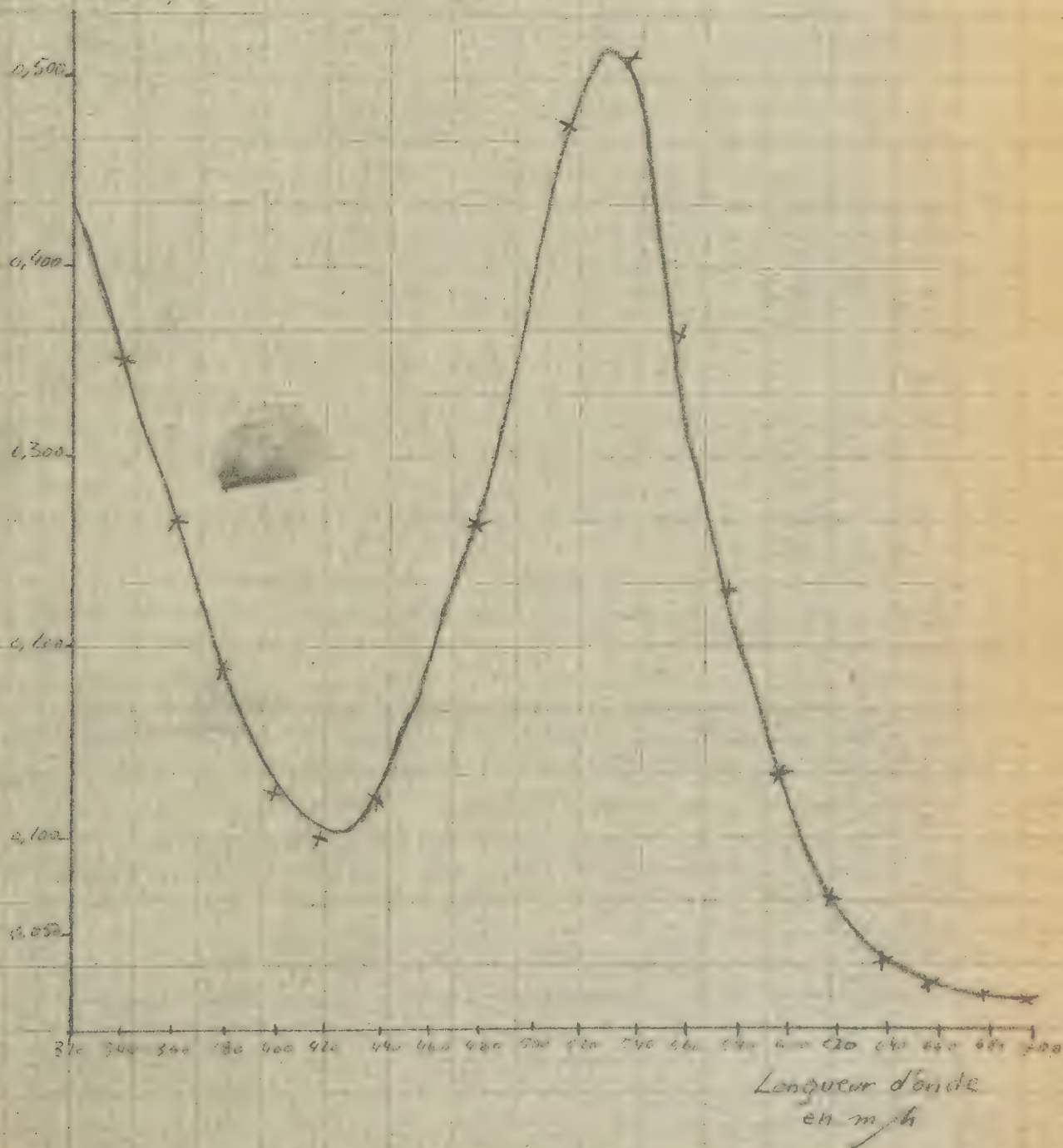
I° Courbe d'absorption du complexe V-DPC en solution dans le MCE, en fonction de la longueur d'onde.

La courbe d'absorption établie à l'aide du spectrophotomètre Beckman est reproduite dans le diagramme n° 8; elle indique un maximum d'absorption à 530 m μ .

DIAGRAMME N° 8

Courbe d'absorption du complexe
vanadate-diphénylcarbazone en
solution dans le monochloracétate
d'éthyle.

Densité optique



2° Technique utilisée

α) réactifs :

- Solution de DPC dans le MCE 2.10^{-3} m , soit 0,480 g pour 1000 ml.
- Solution de VO_3Na 10^{-3} m , soit 0,051 g pour 1000 ml d'eau distillée.
- Solution tampon de phtalate acide de potassium à pH 3,8 à 20,42 g pour 1000.

β) mode opératoire

Dans 10 ampoules à décantation de 125 ml, nous versons de 0 à 10 ml de solution de VO_3Na amenée à pH 3,8, et 30 ml de solution tampon, puis des volumes allant de 5 à 0 ml de solution de DPC. Après agitation, la couche organique est décantée et le contenu des ampoules rincé avec une quantité de solvant telle que l'on obtienne en définitive 10 ml de liqueur organique.

On centrifuge les fractions organiques pour briser complètement l'émulsion.

Le protocole de l'opération est réuni dans le tableau n° 9.

La densité optique de chaque mélange est alors mesurée au spectrophotomètre Coleman, aux longueurs d'onde de 400, 490, 510, 530, 550, 570, 600 mμ.

On mesure parallèlement la densité optique de dilutions correspondantes de DPC. Il est inutile de tenir compte de la coloration des solutions de vanadate, puisque l'excès de vanadium reste en phase aqueuse.

On retranche les valeurs obtenues pour la DPC des chiffres fournis par les essais à blanc.

Les résultats sont consignés dans le tableau n° 9 sur lequel figurent les valeurs rectifiées, soit la densité optique de chaque essai, compte tenu de la densité optique des solutions de même titre de DPC.

N° des essais	Volume de solution de Vo ₃ Na IO-3m en ml	Volume de solution 2. IO-3m de diphénylcar- bazone en ml	Volume de mono-chlor- acétate d' éthyle en ml	Volumetotal de la phase or- ganique en ml	Longueur d'onde						Densités optiques	
					400	490	510	530	550	570		600
0	0	5	5	10	0	0	0	0	0	0	0	0
1	1	4,5	5,5	10	0,060	0,115	0,140	0,170	0,175	0,170	0,170	0,090
2	2	4	6	10	0,170	0,170	0,290	0,375	0,450	0,400	0,400	0,230
3	3	3,5	6,5	10	0,225	0,360	0,450	0,550	0,530	0,470	0,470	0,270
4	4	3	7	10	0,280	0,430	0,560	0,675	0,660	0,570	0,570	0,320
5	5	2,5	7,5	10	0,375	0,580	0,755	0,950	0,940	0,780	0,780	0,420
6	6	2	8	10	<u>0,470</u>	<u>0,740</u>	<u>0,950</u>	<u>1,175</u>	<u>1,160</u>	<u>0,970</u>	<u>0,970</u>	<u>0,530</u>
7	7	1,5	8,5	10	0,375	0,610	0,810	0,980	1,000	0,820	0,820	0,475
8	8	1	9	10	0,260	0,470	0,650	0,760	0,800	0,700	0,700	0,370
9	9	0,5	9,5	10	0,075	0,100	0,120	0,160	0,140	0,110	0,110	0,075
10	10	0	10	10	0	0	0	0	0	0	0	0

TABEAU N° 9

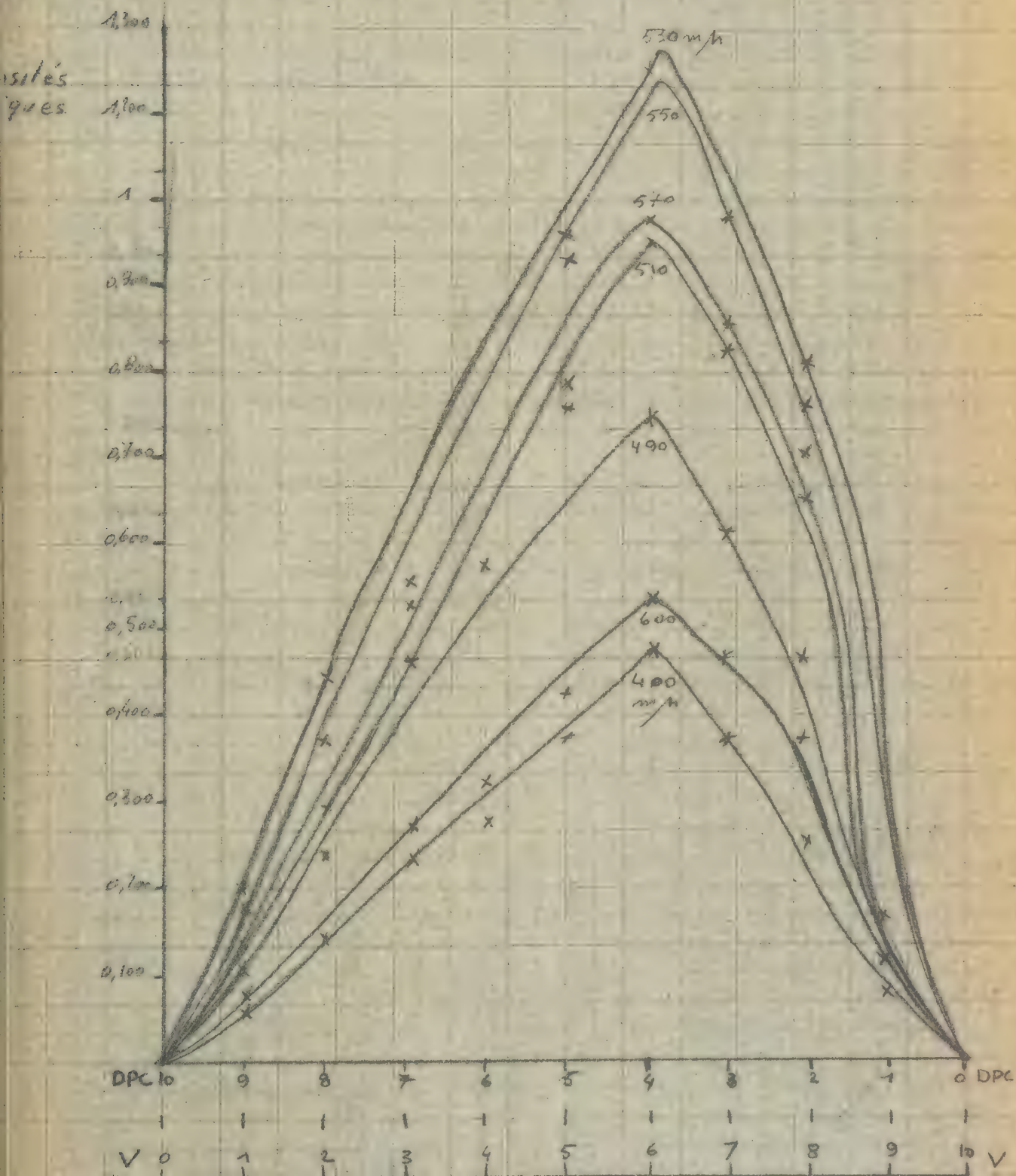
Méthode des VARIATIONS CONTINUES APPLIQUÉE à l'ANALYSE du COMPLEXE (VANADATE - DIPHENYL CARBAZONE)

EN PHASE MONOCHLORACETATE D'ETHYLE .

Le diagramme n° 9 nous montre les courbes obtenues pour les diverses longueurs d'onde utilisées. Nous voyons que les maxima se correspondent pour toutes les longueurs d'ondes essayées et indiquent que la "composition maximale" de JCB est de 60 pour 100 de VO_3Na et de 40 p.100 de DPC, soit 3 VO_3Na pour 2 DPC.

DIAGRAMME N° 9

Méthode des variations continues appliquée à la
détermination du complexe vanadate-diphénylcarbazone en
phase monochloracétate d'éthyle



Nous avons cherché à éliminer d'éventuelles erreurs dues aux manipulations, et avons effectué des essais identiques avec des solutions du complexe en phase homogène, en milieu hydroacétonique, dans la phase même où se produit la réaction, et non plus après extraction du complexe par un solvant non miscible à l'eau.

d) Méthode de JOB appliquée à la détermination du complexe, en milieu hydroacétonique.

I° réactifs

- solution de $\text{VO}_3\text{Na } 2 \times 10^{-3} \text{ m}$, soit 0,122 g de vanadium pour 1000.
- solution de DPC $2 \cdot 10^{-3} \text{ m}$, soit 0,048 g de DPC dans 100 ml d'acétate contenant 1 ml d'acide acétique pur R.P.
- solution tampon acéto-acétique à pH4 .

2° Courbe d'absorption du complexe vanadium-DPC en phase hydroacétique.

Nous effectuons la courbe d'absorption du mélange: solution de vanadate 2 ml, solution de diphénylcarbazone 3 ml, solution tampon 10 ml.

Le diagramme n° 10 nous montre que le maximum d'absorption est obtenu pour une longueur d'onde de 540 m μ .

Le complexe est donc très probablement le même que celui qui est extrait par le MCE (diagramme n° 8, page 72) et qui présente un maximum d'absorption à 530 m μ .

DIAGRAMME N° 10

Courbe d'absorption du complexe
vanadium-diphénylcarbazone en
phase homogène hydro-acétonique

Densité optique

0,600

0,500

0,400

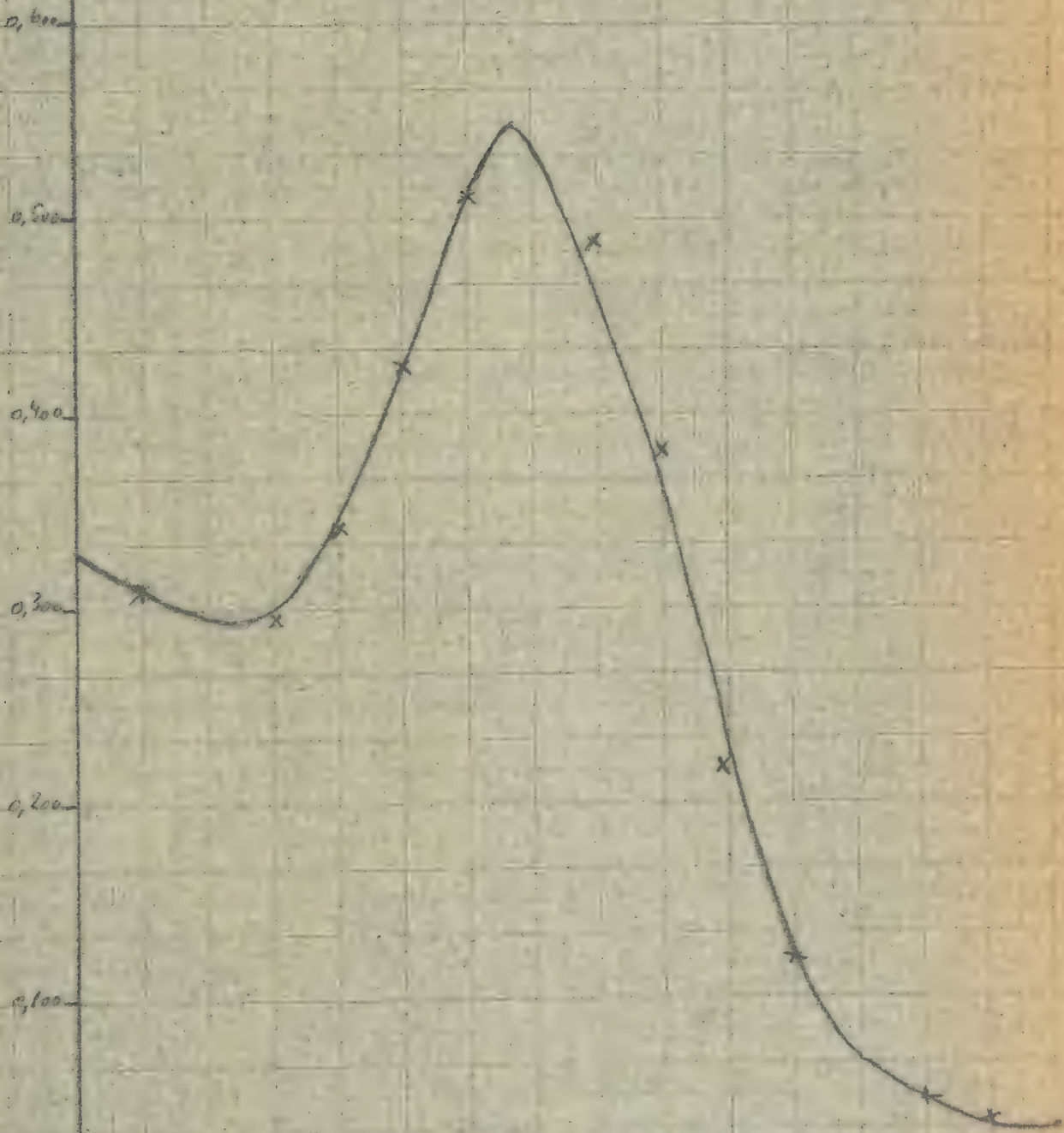
0,300

0,200

0,100

400 410 420 430 440 450 460 470 480 490 500 510 520 530 540 550 560 570 580 590 600 610 620 630 640 650 660 670 680 690 700

Longueur d'onde



3° Mode opératoire

Nous employons II tubes dans lesquels nous introduisons les réactifs selon le protocole indiqué dans le tableau n° II.

Nous mesurons, au spectrophotomètre Coleman, la densité optique de chacun des tubes, aux longueurs d'onde de 500, 520, 540, 560, et 580 m μ .

Nous effectuons des mesures aux mêmes longueurs d'onde sur les dilutions correspondantes de DFC et de vanadate, non mélangés, et nous retranchons la somme de ces valeurs, du chiffre trouvé pour le mélange après réaction.

Les chiffres obtenus, sont consignés dans le tableau n° IO.

Pour toutes les longueurs d'onde, le maximum correspond au titre molaire :

VO₃Na, 60 pour IOO, DFC 40 pour IOO.

Ce résultat est identique à celui que nous avons trouvé avec le complexe en solution dans le MCE.

Tube N°	Volume de solution de VO_3Na $2 \cdot 10^{-3} \text{ m}$ exprimé en ml.	Volume de solution tampon acéto-acétique, exprimé en ml.	Volume de solution $2 \cdot 10^{-3} \text{ m}$ de diphénylcarbazon exprimé en ml.	Longueur d'onde en m μ .					Densités optiques
				500	520	540	560	580	
0	0	10	5	0	0	0	0	0	
1	0,5	10	4,5	0,270	0,345	0,422	0,390	0,270	
2	1	10	4	0,485	0,648	0,755	0,673	0,460	
3	1,5	10	3,5	0,635	0,835	0,959	0,866	0,586	
4	2	10	3	0,791	1,000	1,112	0,979	0,690	
5	2,5	10	2,5	0,822	1,043	1,166	1,042	0,753	
6	3	10	2	0,842	1,078	1,223	1,135	0,826	
7	3,5	10	1,5	0,713	0,952	1,078	0,988	0,728	
8	4	10	1	0,564	0,765	0,921	0,842	0,625	
9	4,5	10	0,5	0,305	0,402	0,454	0,396	0,276	
10	5	10	0	0	0	0	0	0	

TABLEAU N° 10

METHODE DES VARIATIONS CONTINUES APPLIQUEE A L'ANALYSE DU COMPLEXE (VANADIUM - DIPHENYLCARBAZONE)

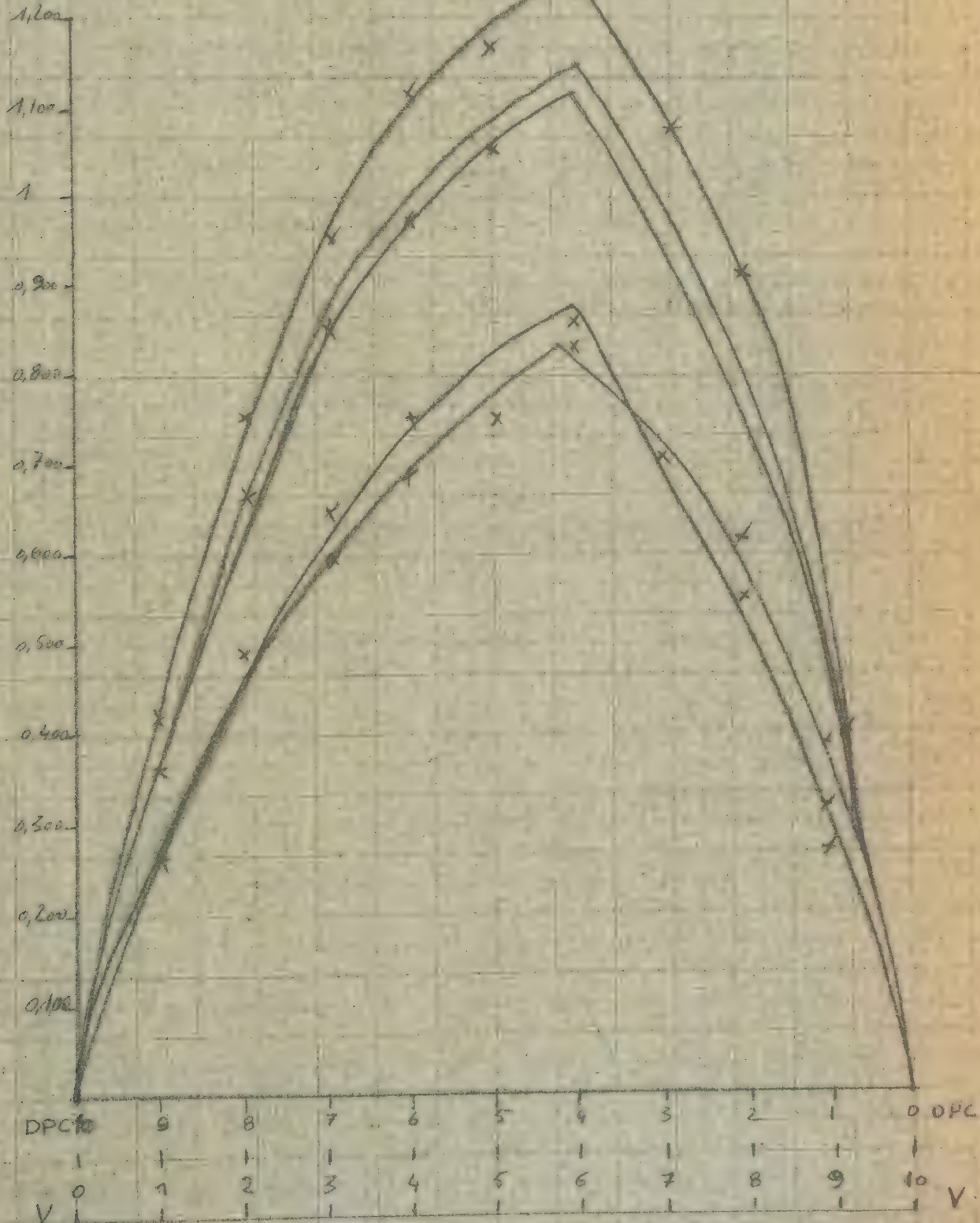
EN SOLUTION HYDRO - ACETONIQUE.

SI DIAGRAMME N° 11

Méthode des variations continues :

complexe vanadium-diphénylcarbazone en phase
hydro-acétonique

Densité optique



e) Méthode de YOE et LETCHER: emploi d'un excès de DPC.

Nous avons employé les mêmes réactifs que ceux utilisés dans l'expérience précédente.

Nous disposons de 14 tubes, dans chacun desquels nous introduisons 1,5 ml de solution de vanadate, puis des volumes allant de 0,5 à 4,5 ml de solution de DPC et finalement 8 ml de solution tampon.

Nous complétons à 15 ml avec de l'acétone afin d'assurer une concentration constante dans tous les tubes.

Nous mesurons, au spectrophotomètre Coleman, l'absorption lumineuse de chaque tube, aux longueurs d'onde de 500, 540, 560, et 580 m μ .

Le diagramme N° 12 représente les courbes obtenues dans chaque cas. Nous notons que toutes les courbes présentent un point d'inflexion net, lorsque 1 ml de solution de DPC réagit sur 1,5 ml de solution de métavanadate.

La proportion idéale des deux constituants du complexe apparaît encore dans ce cas de :

3 vanadium pour 2 DPC.

DIAGRAMME N° 12

Méthode de YOE et LETCHER appliquée à la détermination
du complexe vanadium-diphénylcarbazone, en phase hydro-
acétonique.

Densités optiques

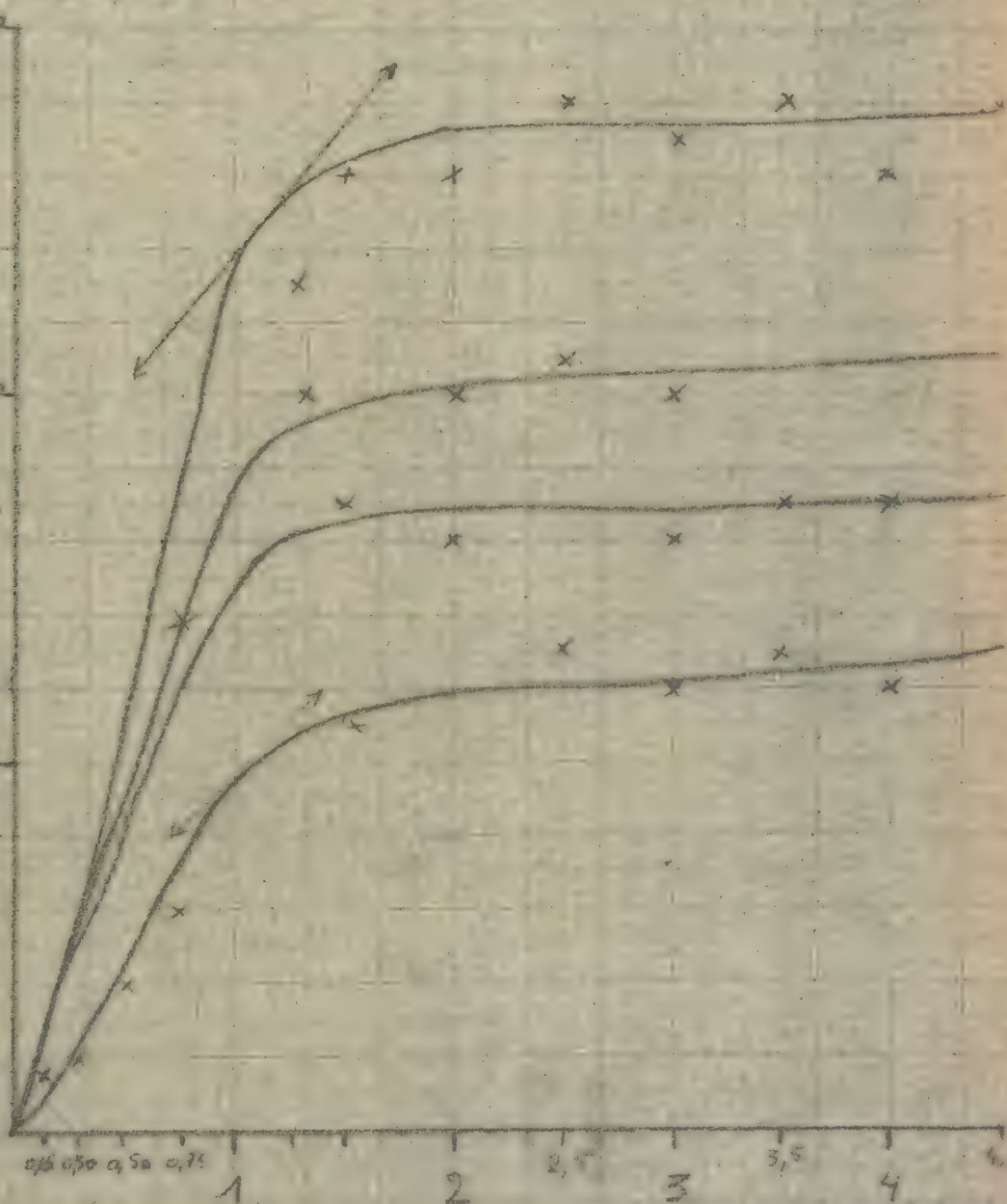
0,300

0,200

0,100

0,6 0,50 0,50 0,75 1 2 2,5 3 3,5 4 4,5 ml

de diphénylcarbazone
ajoutés à 1,5 ml de
solution vanadique.

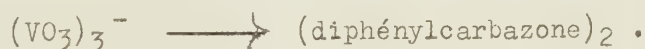


6/ Conclusions du paragraphe A

Les dosages volumétriques du vanadium par la diphénylcarbazone, l'évaluation du vanadium extrait par ce réactif, grâce à la méthode polarographique, et enfin la méthode des variations continues, nous indiquent que la proportion des constituants du complexe (DPC - V) est de:

3 vanadium pour 2 diphénylcarbazone.

La diphénylcarbazone est donc susceptible de réagir avec l'ion vanadique pour fournir le complexe:



Ce résultat n'est pas en accord avec les conclusions de BOSE (9), qui donne pour le complexe la formule:



Mais cet auteur a analysé le complexe desséché et cristallisé. Il n'est pas impossible que le complexe en solution ait une composition différente. ANTOINE (2) avait déjà montré que les complexes aluminium - ériochrome-cyanine ont des compositions différentes, selon qu'ils sont en solution aqueuse, ou au contraire précipités et séchés.

Nous avons mis à profit cette extraction sélective de l'ion $(\text{VO}_3)^-$ par la diphénylcarbazone, pour doser correctement le plomb sur une liqueur débarrassée de vanadium grâce à ce réactif organique.

B. DOSAGE DU PLOMB ET DU VANADATE DANS UNE MEME PRISE D'ESSAI

I) Dosages successifs du métavanadate et du plomb dans la même prise d'essai.

a) Principe

On combine le métavanadate à la diphénylcarbazone, à pH 3,8, puis on neutralise la prise d'essai jusqu'à pH 9 et on dose le plomb par la dithizone.

b) Réactifs

- solution de diphénylcarbazone à 0,125 g pour 1000 ml dans le monochloracétate d'éthyle (voir page 62)
- solution chloroformique de dithizone à 0,025 g pour 1000 (voir page 21).
- phtalate acide de potassium 0,1 M .
- ammoniac R.P.
- solution de citrate de soude à 10 pour 100 ml
- solution de chlorhydrate d'hydroxylamine à 10 pour 100
- solution de cyanure de potassium à 10 pour 100.

c) Technique

I° Dosage du vanadium

Dans une ampoule à décantation de 125 ml, on introduit 10 ml de liqueur à analyser, contenant 50 à 100 μ g de vanadium (sous forme de VO_3Na) et 50 à 300 μ g de plomb.

La solution est amenée à pH 3,8 à l'aide de ClH dilué au 1/10, additionnée de 5 ml de citrate de sodium, d'1 ml de chlorhydrate d'hydroxylamine et de 10 ml de solution de phtalate acide de potassium; on verse alors la solution titrée de diphénylcarbazone par fractions de 0,5 ml. La phase aqueuse est rincée entre chaque addition, à l'aide de monochloracétate d'éthyle. Le virage correspond à la réapparition de la teinte jaune ambrée de la solution titrée de DPC (voir page 63).

La correspondance suivante: 1 ml de solution titrée de DPC correspond à 34,5 μ g de vanadium, se déduit des conclusions du chapitre précédent.

2° Dosage du plomb

La solution aqueuse, ainsi débarrassée de vanadium, est lavée au chloroforme.

On amène la liqueur à pH9 à l'aide d'ammoniaque diluée et on ajoute alors 2 ml de solution de cyanure. Puis on verse, par fractions de 0,5 ml, la solution de dithizone. La phase aqueuse est lavée au chloroforme entre chaque addition.

On s'arrête lorsqu'un léger excès de dithizone a été employé: à ce moment la phase organique prend une teinte mauve.

1 ml de solution de dithizone correspond à 10 μ g de plomb.

On effectue dans tous les cas un étalonnage des solutions de DPC et de DZ, respectivement à l'aide de solutions titrées de métavanadate de sodium (voir page 26) et de nitrate de plomb (voir page 23), et de plus un essai à blanc, pour tenir compte des traces éventuelles de vanadium, et surtout de plomb, contenues dans les réactifs.

d) Résultats

Le tableau n° 11 contient les résultats obtenus:

Tableau n° 11../..

TABLÉAU N° 11

DOSAGES SUCCESSIFS DE METAVANADATE, ET DE PLOMB, DANS UNE MEME
PRISE D'ESSAI.

VO ₃ Na introduit exprimé en Mg de vana- dium	Volume de sol.de DFC versé en ml, compte tenu de l'essai à blanc)	VO ₃ Na trouvé, exprimé en Mg de vanadium	erreur relative pour 100	Plomb intro- duit en Mg	Volume de sol.de DZ versé en ml, (compte tenu de l' essai à blanc)	Plomb trouvé en Mg	erreur relative pour 100
50	1,5	52	+ 4	50	5,5	55	+ 10
100	3	104	+ 4	50	5,0	50	0
200	6	207	+ 3,5	50	5,5	55	+ 10
100	3	104	+ 4	100	10,0	100	+ 0
200	6	207	+ 3	100	10,5	105	+ 5
300	9	310	+ 3,5	100	10,5	105	+ 5
500	15	520	+ 4	100	11,0	110	+ 10
1000	30	1040	+ 4	100	10,5	105	+ 5
300	9	310	+ 3,3	150	15,5	155	+ 3,3
500	15	520	+ 4	150	15,5	150	0
1000	30	1040	+ 4	150	15,5	155	+ 3,5
200	6	207	+ 3,5	200	20,0	200	0
500	15	520	+ 4	200	19,0	190	- 5
1000	28	965	- 4	200	18,5	185	- 7,5
500	15	540	+ 4	300	28,5	285	- 5

Ces résultats indiquent que les dosages de plomb sont grandement améliorés par rapport à ceux reproduits dans le tableau n° 3, page 27 . Les résultats sont corrects pour toutes les proportions respectives de plomb et de vanadium. La diphénylcarbazone permet donc d'éliminer correctement le métavanadate.

L'erreur relative atteint en moyenne 5 pour 100, ce qui est normal pour cette méthode volumétrique du dosage du plomb. Le dosage colorimétrique ultérieur pourrait fournir des résultats meilleurs si on le désirait.

Le dosage volumétrique du vanadium donne également des résultats satisfaisants.

2) Isolement du plomb sous forme de vanadate de plomb; dosages du plomb et du vanadium précipités.

De nombreux auteurs ont mis au point des méthodes de dosage du plomb, après l'avoir isolé sous forme de phosphate (VANCEA, VOLUSNIUC, 74), de chromate (VOLKOVA et ZAKHAROVA, 75; KENNY, KURTZ, BECK, LUKOSEVICIUS, 45) ou encore de sulfate (FABRE, TRUHAUT, BOUDENE, 24).

D'autre part, certains auteurs isolent le vanadium sous forme de vanadate insoluble, de composition définie et effectuent ensuite un dosage gravimétrique, ou volumétrique. Nous avons déjà mentionné page 14, que MARTI et GOYANES (51) dosent des solutions d'orthovanadates alcalins par précipitation à l'aide de solutions de $(\text{NO}_3)_2 \text{Pb}$ ou de NO_3Ag , en présence d'indicateur coloré. CARRIERE et GUITER (11) ont étudié la formation des vanadates insolubles de baryum, d'argent, et de plomb. De même, RUIMMONTE (66) propose un dosage du vanadium dans les aciers en le précipitant par un sel de plomb.

Mais les auteurs ne sont pas d'accord quant à la composition des vanadates insolubles obtenus; ils en concluent que les dosages gravimétriques du vanadium, ou du plomb, sous forme de vanadate de plomb, sont très peu précis. Pour CARRIERE et GUITER (11), c'est l'orthovanadate de plomb $(\text{VO}_4)_2 \text{Pb}_3$ qui précipite en milieu acétique.

a) Dosages comparés du vanadate de plomb par gravimétrie et par les carbazones

Nous effectuons la précipitation du vanadate de plomb selon CARRIERE et GUITER (11):

A 50 ml de solution de $(\text{NO}_3)_2 \text{Pb}$ à 1,6 g pour 1000 ml, correspondant à 50 mg de plomb, on ajoute 300 ml de solution de VO_3Na à 2,39 g pour 1000 ml, puis de l'acide acétique dilué au 1/10 jusqu'à pH 4,5 et on porte 10 minutes à ébullition. Après refroidissement, on filtre sur creuset de verre fritté de porosité G3, on lave à l'acide acétique dilué au 1/10. On sèche à l'étuve jusqu'à poids constant et on pèse.

Le précipité est alors dissout dans NO_3H dilué au 1/10, la liqueur est amenée à pH 3,5, puis complétée à 500 ml.

On effectue le dosage du vanadium sur une prise d'essai de 10 ml selon le mode opératoire décrit dans le paragraphe I .

Nous versons 5 ml de solution de DPC, correspondant à 172 μ g de vanadium, soit pour la totalité du précipité:

$$0,000172 \times 50 = 0,0086 \text{ g de vanadium.}$$

Le liquide est alors dilué 10 fois et ajusté à pH 9,5. Sur une prise d'essai de 10 ml, on effectue un dosage du plomb selon la technique habituelle.

Nous utilisons 10 ml de solution de dithizone correspondant à :

$$0,000100 \times 500 = 0,050 \text{ g de plomb dans la totalité du précipité.}$$

Nos résultats sont les suivants:

	Plomb	vanadium	orthovanadate de plomb (VO ₄) ₂ Pb ₃
(Valeurs exprimées en grammes)			
Poids théoriques	0,050	0,0082	0,06497
Trouvé	0,050	0,0086	0,06651
Erreur relative pour 100	0	+ 2,35	+ 4,95

Nous voyons que nos résultats sont en accord avec les conclusions de CARRIERE et GUITER, et que d'autre part les dosages volumétriques de plomb et de vanadium sont corrects.

b) Isolement de traces de plomb sous forme d'orthovanadate et dosage du plomb par la dithizone.

A un volume de solution aqueuse de (NO₃)₂ Pb d'environ 30 ml, contenant exactement 1 mg de plomb, on ajoute 20 ml environ de solution de VO₃Na à 2,39 g pour 1000. On amène à pH 4,5 et on porte à douce ébullition, que l'on maintient pendant 10 minutes.

On refroidit et on filtre sur verre fritté de porosité G3, pour recueillir le précipité qui est ensuite lavé à l'acide acétique dilué au

I/10. On le dissout dans l'acide nitrique dilué au I/10; on dose le plomb et le vanadium sur une prise d'essai de 10 ml.

Nous utilisons 10 ml de solution de dithizone, correspondant à 100 mg de plomb dans la prise d'essai et 0,001 g de plomb dans la liqueur initiale. Ainsi nous retrouvons par le dosage exactement la quantité de plomb que nous avons introduite dans la prise d'essai.

Le vanadium, en quantité trop faible, ne peut être dosé sur la même prise d'essai. On p e u t doser le vanadium par la diphénylcarbazone sur des solutions plus concentrées; le résultat obtenu permet de calculer la teneur approximative en plomb, et ainsi d'effectuer la dilution qui fournit ensuite un dosage du plomb, très correct, par la dithizone.

3) Dosage du vanadium et du plomb dans la vanadinite.

Nous avons traité un échantillon de vanadinite du DJEBEL MAHSEUR (Maroc), (provenant du Museum d'Histoire Naturelle), afin d'y doser le plomb, après avoir séparé le vanadium.

Nous avons analysé ce minerai selon la méthode générale décrite par TREADWELL (72), en suivant le mode opératoire décrit ci-dessous:

La prise d'essai, d'environ 1,5 g, est pulvérisée au mortier d'agate, et traitée, par 100 ml de NO_3H pur R.P. dilué au 1/5, d'abord à froid, puis à chaud.

On centrifuge, décante le liquide surnageant, puis on lave le culot à l'aide d'eau distillée. Les fractions aqueuses sont réunies et complétées à 250 ml, elles constituent la solution "N° 1".

Le résidu insoluble est séché, mélangé à 10 fois son poids de CO_3K_2 pur R.P., chauffé à 700°C au four électrique, dans une capsule de platine. Après refroidissement, on reprend par l'eau, puis on neutralise jusqu'à pH7 par NO_3H dilué. On porte à ébullition afin de précipiter la silice; on centrifuge et on recueille le liquide surnageant. Le culot est traité à 2 reprises par NO_3H dilué, neutralisé, puis centrifugé. Les liqueurs obtenues sont réunies et complétées à 250 ml; elles constituent la solution "N° 2".

Le dosage du vanadium est effectué sur des prises d'essai de 10 ml à l'aide de la solution de diphénylcarbazone dans

le monochloracétate d'éthyle (page 63), et le dosage du plomb est réalisé à l'aide de la solution de dithizone dans le chloroforme (page 21), sur des prises d'essai de 10 ml d'une dilution au 1/500ème de la solution N° 1, et des prises d'essai de 10 ml de la solution N° 2.

Les résultats obtenus sont les suivants:

	vanadium		Plomb	
	dans la prise d'essai (1,4843 g)	dans 100 g de produit	dans la prise d'essai	dans 100 g de produit
solution n° 1	0,025		0,91875	
solution n° 2	0,066		0,03375	
somme	0,091	6,13	0,95250	64,17

Ces résultats sont très voisins de ceux donnés par DURAND, dans sa thèse (21), soit :

65 pour 100 de plomb et 5 pour 100 de vanadium.

Nous remarquons que le plomb contenu dans la solution n° 2 ne serait pas dosable si l'on n'éliminait pas, au préalable, le vanadium.

4) Conclusion du paragraphe B

Nous avons appliqué la méthode mise au point dans les chapitres précédents, relative à l'élimination quantitative du vanadium par la diphénylcarbazone, aux dosages de mélanges de plomb et de vanadium.

Les résultats obtenus nous apparaissent satisfaisants, même lorsque la prise d'essai contient 10 fois plus de vanadium que de plomb.

Ce métal peut être précipité et isolé sous forme de vanadate de plomb; ce sel est ensuite dissous, et les deux ions qui s'y trouvent sont dosables l'un et l'autre par notre méthode.

Il faut cependant remarquer que l'emploi de la diphénylcarbazone, si elle permet toujours une élimination correcte du vanadium, constitue une méthode de dosage beaucoup moins sensible et précise que la méthode de dosage du plomb par la dithizone.

La technique a été finalement appliquée au dosage des constituants principaux de la vanadinite naturelle, elle a permis de doser rapidement et correctement le plomb et le vanadium dans ce minéral.

- CONCLUSIONS GENERALES -
=====

Nous avons brièvement exposé, dans le premier chapitre, les propriétés de la diphénylthiocarbazone ou dithizone, et son utilisation dans le dosage de nombreux cations, et notamment dans le microdosage volumétrique du plomb.

D'autre part, nous résumons les propriétés chimiques des métavanadates, ainsi que les méthodes que nous avons employées pour rechercher et doser l'ion métavanadique.

Dans le deuxième chapitre de cette thèse, nous montrons:

1/ de quelle manière se manifeste l'influence perturbatrice des métavanadates dans les dosages volumétriques du plomb par la solution titrée de dithizone: lorsque la prise d'essai contient au moins trois fois plus de vanadium que de plomb, la fin du dosage est impossible à saisir car il apparaît une teinte violette qui masque la coloration mauve correspondant au virage normal. Il s'ensuit une erreur par excès, qui n'est pas proportionnelle à la quantité de vanadium mis en expérience. Les dosages ne sont pas reproductibles dans ces conditions.

2/ Supposant que le vanadate fausse le dosage du plomb parce qu'il oxyde la dithizone, nous avons cherché à réduire le vanadium pentavalent, afin d'éliminer cette cause d'erreur. Après avoir essayé de nombreux agents réducteurs, nous avons choisi l'anhydride sulfureux, qui a transformé quantitativement le métavanadate en hypovanadate, $V_4O_6Na_4$. Dans ces conditions, le dosage du plomb est amélioré: le vanadium tétravalent ne gêne que lorsque la prise d'essai contient au moins 5 fois plus de vanadium que de plomb. Mais la cause d'erreur demeure: le vanadium à l'état tétravalent réagit également sur la dithizone.

Il est inutile de chercher à réduire le vanadium jusqu'à ses valences inférieures, car les composés du vanadium di- et trivalents sont

instables et se réoxydent rapidement en vanadium tétravalent.

3/ Nous avons alors cherché à masquer le vanadium par le complexon III; ce réactif masque à la fois le vanadium et le plomb à l'action de la dithizone, il n'est donc pas utilisable.

Nous avons cependant constaté, avec surprise, que le métavanadate d'ammonium semble se combiner à l'hydroxylamine: il se formerait un complexe double, un vanadate d'ammonium et d'hydroxylamine dans lequel le vanadium est partiellement dissimulé et qui interfère relativement moins que le vanadate de sodium dans le dosage du plomb. Ceci nous a incité à rechercher s'il se formait aussi un complexe entre le vanadate de sodium et la dithizone.

Dans un troisième chapitre, nous montrons effectivement l'existence d'un complexe vanadate-dithizone: le titre de la solution de dithizone diminue au contact des solutions aqueuses de métavanadate ou d'hypovanadate de sodium. Le réactif organique passe partiellement dans la phase aqueuse, il donne un complexe coloré en violet, soluble dans la butanone.

Nous avons pu analyser ce complexe; le vanadium est dosé par polarographie avant et après action de la dithizone, et l'azote contenu dans le complexe est dosé sous forme d' NH_3 , après hydrogénation de la molécule de dithizone, puis destruction sulfopermanganique et réduction par l'alliage de Dewarda.

Le rapport $\frac{V}{Dz}$ dans ce complexe organominéral est égal à 1/2 ce qui pourrait correspondre aux formules:



en accord avec la propriété des complexes organo-minéraux du vanadium signalés dans la littérature.

Un tel complexe n'avait jamais été mentionné. Son existence peut expliquer l'erreur par excès constatée dans le dosage du plomb par la dithizone, mais ne rend pas compte de la coloration violette, qui gêne le dosage du plomb, dans la phase chloroformique.

Nous avons alors cherché à déceler la présence de vanadium dans la

phase chloroformique contenant le dithizonate de plomb: lorsque la prise d'essai contient, à la fois, plomb et vanadium, la dithizone entraîne ces deux éléments, ce qui permet d'expliquer la formation d'une teinte violacée. Cependant il n'y a pas corrélation entre les quantités de plomb et de vanadate entraînées par la dithizone, de sorte que nous n'avons pu déterminer un facteur de correction.

Il faut également remarquer que le dosage colorimétrique du plomb par la dithizone est gêné par la présence de vanadium: nous avons déterminé le spectre d'absorption du complexe plomb - vanadium - dithizone; il est très différent de celui du dithizonate de plomb.

Nous avons finalement cherché à séparer le vanadium du plomb, afin de doser correctement ce métal, et si possible de doser en même temps le vanadium.

Dans un quatrième chapitre nous étudions le complexe vanadate - diphénylcarbazone.

A pH4, la diphénylcarbazone réagit avec le métavanadate, et ne se combine pas au plomb.

Le complexe formé a été analysé, grâce aux techniques inspirées de la méthode des variations continues; le vanadium introduit dans le complexe a été déterminé par différence entre le poids de vanadium mis en expérience, et le poids de vanadium subsistant après action d'une quantité déterminée de diphénylcarbazone. Les dosages volumétriques, colorimétriques et polarographiques fournissent le même résultat ; 2 molécules - g de diphénylcarbazone en solution dans le monochloracétate d'éthyle, se combinent à 3 atomes - g de vanadium.

Un complexe différent, de composition correspondant au rapport $\frac{V}{DPC} = \frac{1}{2}$, a été signalé par BOSE (9), mais il a été obtenu par précipitation, alors que notre complexe n'a été étudié qu'en solution.

Nous avons mis à profit les résultats précédents pour réaliser des dosages de plomb et de métavanadate dans une même prise d'essai:

Nous dosons le vanadium grâce à une solution titrée de diphénylcarbazone dans le monochloracétate d'éthyle, à pH4 : la méthode permet d'extraire quantitativement le métavanadate, et de doser correctement des poids de métavanadate supérieurs à 100 μ g, avec une erreur ne dé-

passant pas 4 pour 100.

Puis, la même prise d'essai débarrassée du vanadium, et amenée à pH 9,5, est traitée par la solution titrée de dithizone, ce qui permet un dosage correct du plomb.

Cette méthode a été appliquée avec succès au dosage du plomb après isolement de ce métal sous forme de métavanadate, et au dosage du plomb et du vanadium contenu dans un échantillon de vanadinite naturelle.

Nous croyons avoir ainsi expliqué pourquoi le métavanadate et l'hypovanadate de sodium gênent le dosage du plomb par la dithizone :

Nous avons:

- isolé un complexe inconnu jusqu'ici, qui semble pouvoir s'écrire



et qui permet le passage de la dithizone dans l'eau dès pH 7 ,

- éliminé la cause d'erreur décrite plus haut, en combinant le vanadium à la diphénylcarbazone, ce qui permet d'extraire le vanadium, et en même temps de doser les métavanadates.

- INDEX BIBLIOGRAPHIQUE -

- I - ALMASSY (G.) et NAGY (Z.).- Colorimetric determination of vanadium (V) by an activated reaction.
Act. Chem. Acad. Sci. Hungar., (1955), 6, n°3-4, 339-44.
- 2 - ANTOINE (M.).- Etude des complexes formés par Al ou Be avec l'éryochrome-cyanine. Dosage indirect de ces deux métaux par titrimétrie.
Thèse Pharmacie, Nancy, 1959.
- 3 - BAILAR (J.C.).- The chemistry of the coordination compounds.
Reinhold publ. corp., New York, 1956.
- 4 - BANKOVSKIS (Ju.A.), SHRAVC (E.M.), IEVIN'SH (A.F.).- Application analytique de la mercapto-8-quinoléine (thiooxine) et de ses dérivés- Complexe vanadique de la thiooxine et ses propriétés. Dosage colorimétrique de V.
Latv. P.S.R. Zinat. Akad. Vestis (1958), 3, p.21, in Bull. Sign. (1959), 20, 46154.
- 5 - BELTRAN (J.), GUILLEN (C.).- Metodos de obtencion de los isopolivanadatos de amonio.
Ann. R. Soc. Esp. Fis. Quim. B. (1957), 53, n°12, p.735.
- 6 - BLAIR (A.J.), PANTONY (D.A.), MINKOFF (G.J.).- The chemistry of some 8-hydroxy-quinoleine complexes of vanadium.
J. Inorg. Nucl. Chem. (1958), 2, n° 4, p.316.
- 7 - BLANQUET (P.).- Dosage colorimétrique de l'uranium par le dibenzoïl-méthane.
Anal. Chim. Acta, (1957), 16, p.44.
- 8 - BOBTELSKY (M.M.) et SHAMIR (J.).- Les composés de la fuchsine avec le chlorure d'or, l'acide tungstique et l'acide vanadique. Composition, structure et propriétés. Etude hétérométrique.
Bull. Soc. Chim., France, (1958), II-12, p.1569.
- 9 - BOSE (M.).- The reaction of vanadate with diphenylcarbazide.
Naturwissenschaften, (1957), 44, N° 19, p.511.
- 10 - BREANT (M.).- Etude des dithizonates de mercure mercurique.
Bull. Soc. Chim., France, (1956), 6, p.948.
- II - CARRIERE (E.), GUITER (H.).- Précipitation et dosage des vanadates.
C.R. Acad. Sci. Fr., (1937), 204, p. 1339.

- I2 - CERNATESCU (R.), PONI (M.G.), PAPAFIL (M.), BOSTAN (M.).- Vanaditi simpli si complecsi.
Stud. cerc. str. chim., Iasi, (1956), 7, n° 2, p.5.
- I3 - CHANDELLE (R.).- Leçons de chimie analytique quantitative. Tome II.
Press. Univ. Mais on Etudiant, Liège, 1948.
- I4 - CHARLOT (G.) et BEZIER (D.).- Analyse quantitative minérale.
Masson, Paris, 1955.
- I5 - CHARLOT (G.).- Théorie et méthode nouvelle d'analyse qualitative.
Masson, Paris, 1946.
- I6 - CHAUVEAU (F.).- Comportement et constitution des vanadates acides.
C.R. Acad. Sci. Fr., (1958), 247, n° 15, p.1120.
- I7 - COMPAAN (H.).- Colorimetric determination of vanadium.
Nature, London, (1957), 180, p. 980.
- I8 - COOPER (S.S.), HIBBITS (J.O.).- Analysis of lead dithizonate by the
methode of continous variation.
J. Am. Chem. Soc., (1953), 75, 5084-6.
- I9 - DELEPINE (M.).- Utilisation des dithiocarbamates métalliques
N-disubstitués: analyse. Applications diverses. Actions
biologiques.
Bull. Soc. Chim., France, (1958), I, p.5.
- 20 - DENIGES (G.), CHELLE (L.), LABAT (A.).- Précis de chimie analytique.
Maloine, Paris, 1951.
- 21 - DURAND (G.).- Contribution à l'étude du gite de vanadinite d'Herrival
(Vosges).
Thèse Sci. Phy., Nancy, 1957.
- 22 - DUVAL (Cl.).- Traité de microanalyse minérale.
a tome II - Press. Sci. inter., Paris 1955
b - III - - - - - 1956
c - IV - - - - - 1957
- 23 - ERDEY (L.), VIGH (K.).- Dosage permanganométrique du vanadium dans le
ferrovanadium par réduction au moyen de nitrite de sodium.
Acta. Chem. Acad. Sci. Hungar. (1957), II, n° 1, p.73,
in Bull. Sign. (1958), 19, 3449.
- 24 - FABRE (R.), TRUHAUT (R.), BOUDENE (Cl.).- Intérêt de l'enrichissement
préalable dans l'application des méthodes physiques au do-
sage de métaux toxiques dans les milieux biologiques. (Cas
du cadmium et du plomb).
Journal de Médecine de Bordeaux et du Sud-Ouest. (Colloque
de Toxicologie), (1957), 2, p.764.

- 25 - FISH (V.B.).- Hydrazones, semi-carbazones, and other nitrogenous substances requiring a reductive pretreatment. A semi-micro-kjeldahl procedure.
Anal. Chem. (1952), 24, n° 4, p. 761.
- 26 - FORNASARI (E.), GAGLIARNO (E.).- Determinazione polarographica della purezza dei reagenti. Nota II. Comportamento polarografico di numerosi elementi in soluzione di idrossido di sodio doppio normale.
Atti. istit. Veneto Sci. Lett. Art., (1957), 115, p.217.
- 27 - GALLAIS (F.).- Chimie minérale théorique et expérimentale.
Masson, Paris, 1950.
- 28 - GAUDEFROY (G.).- Sur l'utilisation des propriétés oxydantes du vanadium pentavalent en chimie analytique.
Thèse pharmacie Etat, Paris, 1954.
- 29 - GERLACH (J.L.), FRAZIER (R.G.).- Spectrophotometric determination of chloride in sweat and serum with diphenylcarbazone.
Anal. chem., (1958), 30, p. 1142.
- 30 - GEYER (R.).- Der Einfluss des Eisens bei der polarographischen Analyse.
Z. anorg. Chem., (1952), 271, p.93.
- 31 - GOWDA (H.S.), BHASKARA (K.R.), GOPALA (G.R.).- Vanadometry- determination of hydroxylamine use of copper sulfate as catalyst.
Z. Anal. Chem., (1958), 160, n° 2, p.117.
- 32 - GUITER (H.).- Contribution à l'étude des vanadates.
Thèse Sci. Phys. Montpellier, 1939.
- 33 - HAGIWARA (K.), SUZUKI (H.), MURAKI (I.).- Etude des dosages photométriques du vanadium. I Dosage de petites quantités de vanadium avec la diphénylcarbazone.
Bull. Osaka Industr. Res. Inst. (1958), 9, n° 1, p.34.
in Bull. Sign. (1958), 19, 77255.
- 34 - HAN KIA-KI (M.).- Dosage du plomb dans le sang par la dithizone après extraction du fer par l'acétate d'amyle.
Ann. Biol. Clin., (1959), 17, 3-4, p.168.
- 35 - HEINRICH (H.).- Bestimmung von Vanadium mit diphenylcarbazon in essigsaurer acetone-lösung.
Absolutcolorimetrie, Thiel, Berlin, 1939.
in LANGE (B.), Kolorimetrische Analyse.
Verlag chemie, Weinheim, 1956.
- 36 - HOFMAN (K.A.), KOHLSCHÜTTER (V.).- Inorganische Hydroxylaminverbindungen.
Z. anorg. Chem. (1898), 16, p.470.

- 37 - IRWING (H.), BELL (C.F.).- Studies with dithizone. Part. V.
A Comparison of routes for the synthesis of (³⁵S*)dithizone
J. Chem. Soc. G.B., (1953), p. 3538.
- 38 - IRWING (H.), BELL (C.F.).- S-methyl dithizone and the structure of
metal dithizonates.
Nature, London, (1953), 169, p.756.
- 39 - IWANTSCHIEFF (G.).- Das dithizon und seine anwendung in der mikro -
und spure analyse.
Verlag chemie, GMBH, Weinheim, Bergst. ., 1958.
- 40 - JAULMES (P.).- Analyse des vins.
Poulain, Montpellier, 1951, p. 162-3.
- 41 - JEAN (M.).- Etude sur le dosage colorimétrique de l'aluminium dans les
aciers.
Anal. Chim. Acta. (1954), 10, p. 526.
- 42 - JOB (P.).- Recherches sur la formation des complexes minéraux en solu-
tion et sur leur stabilité.
Annales chimie, (1928), 9, p.113.
- 43 - JONES (M.M.).- Structure of the vanadyl chelates.
Ztsch^f. f. Naturforsch., (1957), 12 b, p.595.
- 44 - JONES (M.M.), INNES (K.K.).- Restrictions on the use of Job's methode.
J. Phys. Chem., (1958), n° 8, 1005-8.
- 45 - KENNY (F.), KURTZ (R.B.), BECK (I.) and LUKOSEVICIUS (I.). Volumetric
determination of sulfate by titration of excess lead
nitrate with potassium chromate, using siloxene indicator.
Anal chem., (1957), 29, n° 4, p.543.
- 46 - LEBEAU (P.) et JANOT (M.M.).- Traité de Pharmacie chimique, Tome I.
Masson, Paris, 1955-56.
- 47 - LINGANE (J.J.), MEITES (L.).- Polarographic determination of vanadium
in steel and other ferroalloys.
Anal. chem., (1947), 19, n° 3, p.159.
- 48 - LONGCHAMBON (L.), BLOCH (J.M.), DURAND (G.).- La Montmorillonite dans
la genèse de la Vanadinite.
C.R. Acad. Sci. Fr., (1957), 244, p.1799.
- 49 - LOUNAMAA (K.).- Concentration chimique et dosage spectrographique de
quelques éléments se trouvant à l'état de traces dans
les roches silicatées.
Suomen. Kemistil., (1957), 30, Bn 12, p.232.
in Bull. Sign., (1958), 19, 58083.

- 50 - MALYUGA (D.P.).- Simultaneous polarographic determination of vanadium and chromium.
Chem. Abs., (1954), 48, 1888.
- 51 - MARTI (F.B.), GOYANES (C.B.).- Aportation analytica al estudio de los vanadatos de plomo y plata.
Ann. fis. quim. Esp.,(1947),43,n° 424425, p.921-8.
- 52 - MEITES (L.).- Polarographic techniques.
Interscience publishers, New-York 1955.
- 53 - MORETTE (A.).- Sur la teneur en vanadium de l'eau de Seine et des poussières de l'atmosphère parisienne.
Ann. Pharm. Fr.,(1957), 15, n° 4, p.209.
- 54 - MORETTE (A.).- Aspects essentiels de la toxicologie du vanadium.
Hommage au Doyen Fabre, Sédes, Paris, 1956.
- 55 - MUSTAFIN (I.S.), KASHKOVSKAJA (E.A.).- Emploi analytique des acides phénols carboxyliques de la série du triphénylméthane.
Dosage du vanadium dans les aciers par emploi de l'aluminon.
Zh. anal. khim. S.S.S.R.,(1958), 13, n° 2, p.215.
- 56 - NEUNHOEFFER (O.).- Nachweis von Wolfram, Molybdän, Vanadium, Niob und Titan in mineralen bei Excursionen.
Z. anorg. allgem. Chem.,(1958), 296, n° 1, p.208.
- 57 - NOUYRIGAT (F.).- Dosage du vanadium dans les métaux (ferro-vanadium-alliage) et les aciers vanadiques.
Bull. Soc. Chim. Fr.,(1958), 6, p.781.
- 58 - PASCAL (P.).- Traité de chimie minérale, Tome II.
Masson, Paris, 1932.
- 59 - PASCAL (P.).- Nouveau traité de chimie minérale, Tome XII.
Masson, Paris, 1958.
- 60 - PENDER (H.W.).- Spectrophotometric determination of copper in titanium alloys by dithizon extraction.
Anal. Chem.,(1958), 30, n° 12 , p.1915.
- 61 - PESEZ (M.), POIRIER (F.).- Méthodes et reactions de l'analyse organique.
I. Méthodes de l'analyse générale.
Masson, Paris, 1952.
- 62 - PIETSCH (R.).- Die Fällung von Vanadium mit Phenarsazinsäure.
Z. anal. chem.,(1957), 155, p. 189.
- 63 - PRIBIL (R.), KOPANICA (M.).- Polarographic determination of vanadium.
Chem. Abstr.,(1955), 50, 3153 i.

- 64 - RINGBOM (A.), SIITONEN (S.), SKRIFVARS (B.).- The ethylenediamine tetracetate complexes of vanadium (V.).
Acta chem. scand. (1957), II, n° 3, p.551,
in Bull. Sign., (1958), 19, 12938.
- 65 - ROCKHOLD (W.T.), TALVITIE (N.A.).- Clin. chem. (1956), 2, p.188.
in Anal. Chem., (1957), 29, n° 4, p. 622.
- 66 - RUIMMONTE (F.G.).- Valoracio de vanadio en acieros.
An. Fis. Quim. Esp. (1947), 43, p. 907.
- 67 - SAJO (I.).- Les complexes du vanadium pentavalent avec l'acide éthylène-
diamine tétracétique.
Acta chem. Acad. Sci. Hungar. (1958), 16, n° 2, p.115.
in Bull. Sign., (1959), 20, 5677.
- 68 - SANDELL (E.B.).- Chemical Analysis - Volume 3.
Colorimetric determination of traces of metals.
Interscience publishers, New York, 1959.
- 69 - SOMMER (L.), HNILICKOVA (M.).- Sur la méthode des variations continues
et son application aux complexes.
Bull. Soc. Chim., France, (1959), I, p.36.
- 70 - SOZA (J.P.).- Determinacion polarografica de vanadio y su aplicacion
al analisis de acieros.
Revista Fac. Ci. Quim., La Plata, 1953-1954 (1956), 28,
p. 23.
- 71 - STEYERMARK (Al.), Mc GEE (B.E.), BASS (A.), KAUP (R.R.).- Micro-
kjeldahl method for nitrogen in certain organic compound
containing nitrogen-nitrogen and nitrogen-oxygen
linkages.
Anal. Chem., (1958), 30, n° 9, p.1561.
- 72 - TREADWELL (F.P.).- Manuel de chimie analytique, Tome II, Analyse quan-
titative.
Dunod, Paris, 1934.
- 73 - TRUHAUT (R.) et BOUDENE (Cl.).- Microdosage du plomb dans le sang et
dans l'urine par titrimétrie à la dithizone.
Ann. Biol. Clin., (1952), 17, 3-4 , p. 153.
- 74 - VANCEA (M.), VOLUSNIUC (M.).- Contribution au dosage volumétrique direct
des phosphates.
Stud. Cerc. Chem. Clin. (1957), 8, n° 1, p. 85,
in Bull. Sign., (1958), 19, 48138.
- 75 - VOLKOVA (A.I.), ZAKHAROVA (N.N.).- Microdosage du plomb dans In métal-
lique.
Ukrain. Khim. Zh. (1957), 23, n° 4, p. 530.
in Bull. Sign., (1958), 19, 58042.

- 76 - VOSBURGH (W.C.), COOPER (G.R.).- Complex Ions; I. The identification of complex ions in solution by spectrophotometric measurements.
J. amer. Chem. Soc., (1941), 63, p. 437.
- 77 - WANG K'UEI.- La trihydroxyaurine comme réactif analytique pour le métavanadate.
Acta Chem. Sinica (1957), 23, n° 5, p. 346.
in Bull. Sign. (1958), 19, 39187.
- 78 - WELCHER (F.J.).- Organic analytical reagent. 3.
Van Nostrand, New York, 1947.
- 79 - WELCHER (F.J.).- The analytical use of ethylenediamine tetracetic acid.
Van Nostrand, New York, 1958.
- 80 - YOE (J.H.), LETCHER (J.A.).- Colorimetric determination of iron with disodium-1,2-dihydroxybenzen-3,5-disulfonate.
Ind. Eng. Chem., (1944), 16, n° 2, p. III.

UNIVERSITE DE NANCY

FACULTE DE PHARMACIE

-:-:-:-:-

T H E S E

présentée par : LAZARE Jean

Né le 27 Mai 1933 à METZ (Moselle)

nationalité: Française,

et portant le titre : Etude de l'action des métavanadates sur la
diphénylthiocarbazone et la diphénylcarbazone.

Application au dosage du plomb en présence de métavanadate .

Vu,

NANCY, le 17 Septembre 1959.

Le Président de thèse,

F. KAYSER

Vu et approuvé

NANCY, le 17 Septembre 1959.

Le Doyen de la Faculté,

F. KAYSER

Vu et permis d'imprimer

NANCY, le 18 Septembre 1959.

Le Recteur de l'Académie,

Président du Conseil de l'Université,

G. MAYER

